

**Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken
Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpien und
anderer thermodynamischer Größen von n-Alkanen
bis 2 300 bar.**

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften von der
Abteilung für Chemie an der
Ruhr - Universität Bochum
genehmigte Dissertation**

**vorgelegt von
Dipl. Phys. Meinhard Kamphausen
aus Lübbecke**

**Tag der mündlichen Prüfung : 15. 7. 1976
Hauptreferent : Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg**

**Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken
Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpien und
anderer thermodynamischer Größen von n-Alkanen
bis 2 300 bar.**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften von der
Abteilung für Chemie an der
Ruhr - Universität Bochum
genehmigte Dissertation



vorgelegt von

Dipl. Phys. Meinhard Kamphausen
aus Lübbecke

Tag der mündlichen Prüfung : 15. 7. 1976
Hauptreferent : Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1970 bis Juni 1976
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II unter Anleitung von
Prof. Dr. G.M. Schneider angefertigt.



Zusammenfassung

1.	Einleitung	1
2.	<u>Aufbau des Hochdruckkalorimeters</u>	3
2.1.	Blockdiagramm des Kalorimeters	3
2.2.	Hauptautoklav	5
2.3.	Hochdruck-DSC-Meßkopf	10
2.4.	Durchführungen und Kühler	14
2.5.	Druckmessung	17
2.6.	DSC-Ib-Regler	21
2.7.	Temperatur-Kontrollgerät	24
3.	<u>Eichung des DSC-Hochdruckkalorimeters</u>	27
3.1.	Hochdruck-DSC-Meßzelle	27
3.2.	Auswertung und Eichung der Umwandlungstemperaturen	32
3.3.	Auswertung und Eichung der Umwandlungsenthalpien	40
4.	<u>Temperaturen und Enthalpien der Phasenumwandlungen der Alkane Heneicosan ($C_{21}H_{44}$) und Hexacosan ($C_{26}H_{54}$)</u>	46
4.1.	Phasendiagramme von Heneicosan und Hexacosan	46
4.2.	Umwandlungsenthalpien von Heneicosan und Hexacosan bis 2 300 bar	54
5.	<u>Berechnung von ΔS, ΔV und ΔC_p aus den Meßwerten</u>	60
5.1.	ΔS und ΔV für die Umwandlungen von Heneicosan und Hexacosan bis 2 250 bar	60
5.2.	Berechnung von ΔC_p von Hexacosan bei Normaldruck	66

6.	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	71
6.1.	ΔH , ΔS und ΔV von Heneicosan und Hexacosan im Vergleich zu Messungen von Nelson et.al.(22)	71
6.2.	ΔC_p von Hexacosan im Vergleich zu Daten von Messerly et.al.(24)	78
	Literaturverzeichnis	81
	Verzeichnis der Abbildungen	84
	Verzeichnis der Tabellen	86
	Verzeichnis der Lieferfirmen	86

Zusammenfassung

Es wurde ein Differential-Mikro-Kalorimeter nach dem DSC-Prinzip (Differential-Scanning-Calorimeter) für Anwendungen unter Drücken bis zu 3 000 bar konstruiert und aufgebaut. Der Temperaturbereich dieses Gerätes beträgt -60°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ und kann bis 500°C erweitert werden. Zu diesem Kalorimeter wurden gasdichte Hochdruckmeßzellen mit einem inneren Standard und ein Eichverfahren entwickelt. Damit ist es möglich, innerhalb des Meßbereiches an Proben von weniger als 20 mg Umwandlungstemperaturen auf $\pm 1\text{ K}$ genau und Enthalpien auf $\pm 5\%$ genau in Abhängigkeit vom Druck zu bestimmen.

Mit dem DSC-Hochdruck-Mikrokalorimeter wurden Messungen an den beiden n-Alkanen Heneicosan und Hexacosan bis zu einem Druck von 2 300 bar durchgeführt. Die aus früheren Arbeiten des Lehrstuhls bekannten Phasendiagramme wurden reproduziert. Dabei ergab sich für Hexacosan ein um etwa 130 bar niedrigerer Tripelpunkt (s_I , s_{II} , l) als bisher angenommen wurde. Außerdem wurden die bisher nur bei Normaldruck bekannten Umwandlungsenthalpien der beiden Substanzen nun auch unter hohen Drücken entlang der jeweiligen Koexistenzkurve bis über die Tripelpunkte hinaus gemessen. Dabei nimmt die Schmelzenthalpie der Rotationsphase von Hexacosan mit dem Druck ab, während die anderen Umwandlungsenthalpien mit dem Druck steigen. Weiter erwiesen sich die Umwandlungsenthalpien des Hexacosans weniger vom Druck abhängig als die des Heneicosans.

Aus den gemessenen Daten wurden die Umwandlungsentropien und die Volumenänderungen bei den Umwandlungen in Abhängigkeit vom Druck auf der jeweiligen Koexistenzkurve berechnet. Für alle Werte wurden empirische Bestimmungsgleichungen aufgestellt. Zusätzlich wurde bei Hexacosan

mit Hilfe von Volumendaten aus der Literatur die Änderung der Wärmekapazitäten während der Umwandlungen bei Normaldruck berechnet. Dabei ließ sich auch für Hexacosan der bisher nur bei niedrigeren ungeraden Alkanen bekannte Effekt nachweisen, daß die Wärmekapazität in der Rotationsphase die der flüssigen Phase übersteigt. Ein Vergleich mit Aussagen der Literatur über Wärmekapazitäten, Gitteraufbau und Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle in der Rotationsphase von Alkanen ermöglicht es, Vorschmelzeffekte als Grund für dieses Verhalten weitgehend auszuschließen. Dagegen müssen wohl Bewegungen der Moleküle im Festkörper dafür verantwortlich gemacht werden.

Im Einklang mit diesen Überlegungen konnte für Heneicosan und Hexacosan nachgewiesen werden, daß die Rotationsphase auch unter hohen Drücken ein größeres Volumen als die Tieftemperaturphase und damit ein stärker aufgeweitetes Gitter besitzt. Ein Vergleich mit Literaturdaten für andere Alkane bestätigt dieses Verhalten. Diese bei Normaldruck bekannte Gitteraufweitung bei der Rotationsumwandlung findet wahrscheinlich unter höheren Drücken in wesentlich verstärktem Maße relativ zum Volumen der Tieftemperaturphase statt.

Bei Normaldruck wurden die im Zusammenhang mit der Rotationsumwandlung auftretenden Erscheinungen von verschiedenen Autoren hauptsächlich auf Grund von Röntgenuntersuchungen, Kernresonanzmessungen und Untersuchungen des dielektrischen Relaxationsverhaltens auf unterschiedliche Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle im Festkörper zurückgeführt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erhärten die Vermutung, daß Bewegungen der bei Normaldruck beschriebenen Art in der Rotationsphase der n-Alkane auch unter hohen Drücken bis hin zum Tripelpunkt existieren.

1. Einleitung

Bei unverzweigten Alkanen von C_9 bis C_{39} wurde kurz unterhalb des Schmelzpunktes eine Fest-Fest-Umwandlung nachgewiesen, die meist als Rotationsumwandlung bezeichnet wird (15). Sie wurde zuerst von Müller (25) gegen 1930 auf Grund von Röntgenmessungen an Paraffinen beschrieben.

Seither wurden an n-Alkanen viele Untersuchungen durchgeführt. So haben Untersuchungen mit Hilfe von Kernresonanz (32-34), Kalorimetrie (24,35,36), Infrarotspektroskopie (37,38) und dielektrischer Relaxation (39) das Phänomen der Rotationsumwandlung weiter erhärtet. Wenn auch verschiedene Auffassungen zur Deutung dieser Erscheinung bestehen (40-42), so scheinen nach Röntgen- und Kernresonanzuntersuchungen von Strobl et. al. (27-29) verschiedene Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle im Festkörper das Verhalten der Alkane in der Rotationsphase zu bestimmen

Die meisten der oben beschriebenen Messungen wurden nur bei Normaldruck durchgeführt. Dagegen existieren bisher nur relativ wenige Messungen unter höheren Drücken, wobei im wesentlichen Kompressibilitäten (25,43), PVT-Daten (22,44), Dielektrizitätskonstanten (45) und Phasendiagramme (1,2,16,22,46) bestimmt wurden. Es existieren bisher keine direkten Messungen von Umwandlungsenthalpien an n-Alkanen unter hohen Drücken, es wurden lediglich in einer Arbeit Enthalpien aus PVT-Daten berechnet (22) und in einer anderen Arbeit Enthalpieverhältnisse mit Hilfe von DTA-Messungen (1) oberhalb des Atmosphärendruckes bestimmt.

Die direkte Bestimmung von Enthalpien unter hohen Drücken scheiterte bisher daran, daß bisher nur wenige Kalorimeter existieren, die für

Untersuchungen unter Druck geeignet sind, Bombenkalorimeter erfordern eine größere Menge hochreiner Meßsubstanz und gestatten oft nur eine wenig präzise Bestimmung des Druckes innerhalb der Probe (47,55). Strömungskalorimeter (48,54) werden für Untersuchungen an Gasen bis zu einigen 100 bar angewendet, sind aber für Messungen an Festkörpern nicht geeignet. In Impulskalorimetern wird ein Wärmeimpuls durch die Materie geschickt (49,56); aus dem Raum-Zeit-Verhalten der Temperatur kann auf die Wärmekapazität geschlossen werden. Auch mit Hilfe von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitsmessungen (50), Wärmeflußkalorimetern (51) und Wärmeungleichgewichtskalorimetern (52) erhält man nur Aussagen über Wärmekapazitäten und ähnliche Größen aber nicht über Umwandlungsenthalpien bei hohen Drücken. Hochdruck-DTA-Messungen sind bisher zur Bestimmung von Phasendiagrammen benutzt worden, ergeben aber oberhalb von einigen 100 bar nur noch halbquantitative Umwandlungsenthalpien (1,2). DSC-Messungen ergeben bei kleinen Probenmengen recht genaue Umwandlungsenthalpien (3) und -temperaturen (14), wurden aber bisher nur bei Normaldruck durchgeführt. Da DSC-Messungen inzwischen ein relativ einfach durchzuführendes Standardkalorimetrieverfahren darstellen, nur eine geringe Menge an Probensubstanz benötigen und die Nachteile der DTA-Messungen bei hohen Drücken prinzipiell nicht zeigen sollten, bietet sich dieses Verfahren auch für Hochdruckmessungen an.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein DSC-Hochdruck-Kalorimeter zu entwickeln, das Meßverfahren den Problemen bei hohen Drücken anzupassen und mit Hilfe dieses Gerätes Umwandlungsenthalpien unter Druck speziell für langkettige Alkane direkt zu bestimmen. Daraus sollen weitere thermodynamische Daten bestimmt und damit weitere Aussagen über das bisher wenig erforschte Verhalten von n-Alkanen bei hohen Drücken ermöglicht werden.

2. Aufbau des Hochdruckkalorimeters

2.1. Blockdiagramm des Kalorimeters

Abbildung 1 zeigt das Blockdiagramm des Kalorimeters. Der zylindrische Hauptautoklav (I) mit dem DCS-Meßkopf (L) ist aus dem temperaturbeständigen rostfreien Stahl Nimonic 90 gefertigt. Der Hilfsautoklav (K) aus dem rostfreien Stahl 17-4 PH enthält die elektrischen Hochdruckdurchführungen. Die Temperatur der Kühlmäntel (M) kann durch einen Kryostaten (N) zwischen -60°C und $+60^{\circ}\text{C}$ variiert werden.

Der Druck wird durch einen Gaskompressor (B) erzeugt. Zur Drucküberwachung dienen die Manometer (D+E), die Druckmeßdosens (F+G) und der Analogrechner (H), der eine direkte Anzeige in bar und eine kontinuierliche Registrierung auf dem Schreiber ermöglicht. Zur Druckübertragung werden gereinigte Edelgase - meist Argon - verwendet (A). Mit einer Vakuumpumpe (C) können die Autoklaven und das Kapillarsystem evakuiert werden.

Der Meßkopf (L) wird vom Perkin-Elmer DSC-1b-Regler (P) gesteuert. Der Autoklav (I) wird über eine Innenheizung (d, Abb. 2) und den Regler (O) thermostatisiert. Zusätzlich wird die Temperatur von Probe- und Referenzsubstanz gemessen und über den Analogrechner (Q) in $^{\circ}\text{C}$ umgerechnet. Differenzheizleistung, Probentemperatur, Differenztemperatur und Druck werden von einem Vierkanal-Schreiber (R) registriert.

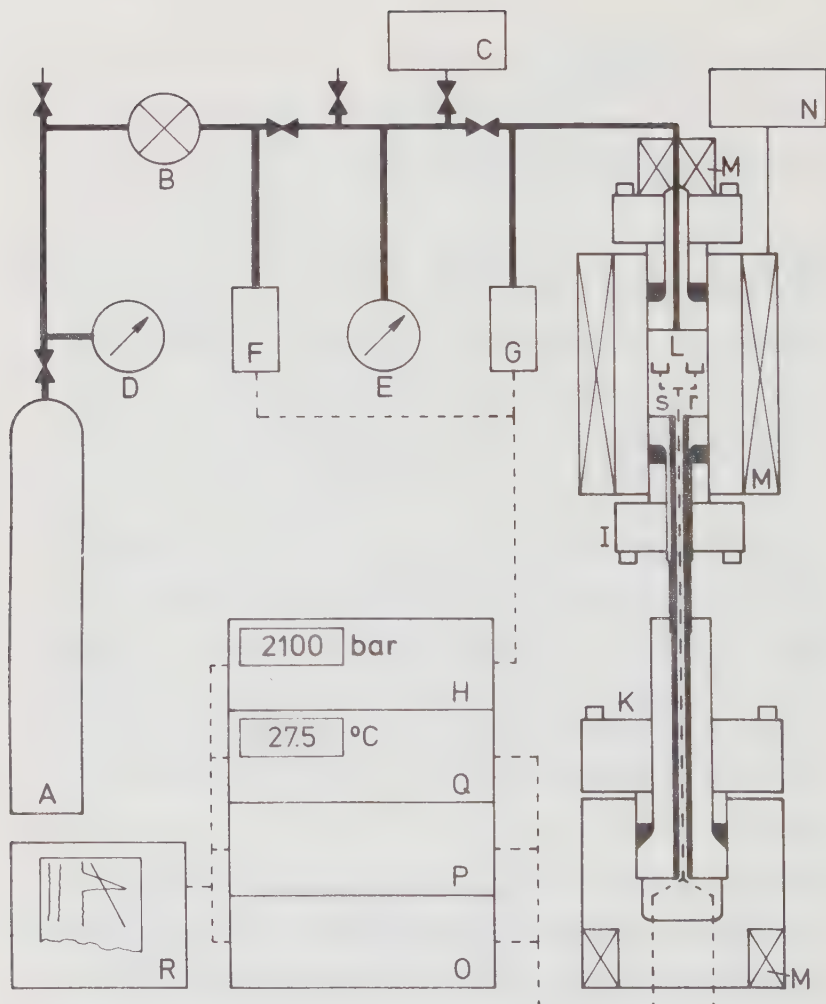


Abb. 1

Blockdiagramm des Hochdruck-Kalorimeters

A-Edelgasflasche, B-Kompressor, C-Vakuumpumpe, D-Fläschendruckmanometer, E-Hochdruckmanometer, F+G-Druckmeßdoßen, I-Hauptautoklav, L-Meßkopf, r-Referenzpfanne, s-Probenpfanne, K-Durchführungsautoklav, M-Kühlungsmantel, N-Kryostat, O-DSC-Ib-Regler, P-Innenheizungsregler, Q-Temperaturanzeige, H-Druckanzeige, R-Vierkanalschreiber, Elektrische Leitungen gestrichelt, Hochdruckleitungen dick gezeichnet.

2.2. Hauptautoklav

Bei der Planung des Autoklaven waren folgende äußere Bedingungen zu berücksichtigen:

1. Der Temperaturbereich der DSC-1b-Anlage beträgt -100°C bis $+500^{\circ}\text{C}$.
Kühlmöglichkeiten sind bis -60°C gegeben.
2. Der Durchmesser des umgearbeiteten Perkin-Elmer-DSC-Meßkopfes beträgt 30mm.
3. Der mit dem verwendeten Kompressor erreichbare Maximaldruck beträgt 2 200 bar, er soll später durch Umbau der Druckversorgung auf ca. 3 000 bar erweitert werden.
4. Als druckübertragende Medien werden Edelgase verwendet.

Daraus ergeben sich für den Autoklaven folgende Bedingungen:

1. Temperaturbereich von -60 bis $+ 500^{\circ}\text{C}$,
2. Innendurchmesser $> 3,5$ cm,
3. Maximaler Innendruck = 3 kbar,
4. Der Autoklavenstahl darf nur im elastischen Bereich belastet werden.
Aus Sicherheitsgründen soll auf diesen ein möglichst großer plastischer Bereich folgen, bevor ein Bruch auftreten kann.

Abbildung 2 zeigt den nach diesen Bedingungen konstruierten Autoklaven. Es ist ein aus Nimonic 90 gefertigter Zylinder (a) mit einem Innendurchmesser von 40 mm und einem Außendurchmesser von 100 mm. Er wird von zwei Bridgman-Stempeln (b) aus Nimonic 90 verschlossen. Als Dichtungsmaterial (d) wird bei Temperaturen bis 200°C Teflon, darüber Kupfer verwendet. Die Deltaringe (e) bestehen aus Messing, die Druckringe (f) aus Nimonic 90. Die 45 mm starken Flansche (c) aus demselben Stahl werden von je zwölf Schrauben (g) der Klasse 12 K gehalten.

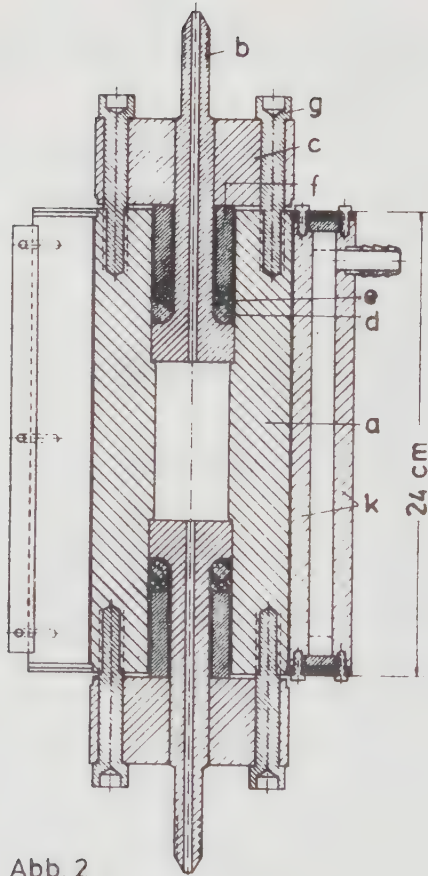


Abb. 2

Hauptautoklav

- a) Autoklav, b) Stempel, c) Flansch, d) Dichtung,
e) Deltaring, f) Druckring, g) Schraube, k) Kühlmantel

Die Belastbarkeit des Autoklaven und seiner Bestandteile wurde nach der Gestaltänderungsenergiehypothese berechnet (5-8). Die Grenze des elastischen Bereiches eines Stahls wird in Zugversuchen bestimmt. Die Werte dieser Streck- oder Fließgrenze kann man in Abhängigkeit von der Temperatur den Datenblättern der Stähle entnehmen. Sie beträgt für Nimonic 90 bei 20°C $\sigma_F = 81 \text{ kp mm}^{-2}$ und bei 600°C $\sigma_F = 73 \text{ kp mm}^{-2}$. Zur Berechnung wird der Wert bei 600°C verwendet.

Außerdem benötigt man die Zugfestigkeit σ_B des Stahls. Bei dieser Spannung tritt im Zugversuch der Bruch auf. Nimonic 90 hat eine Zugfestigkeit $\sigma_B = 126 \text{ kp mm}^{-2}$ bei Raumtemperatur.

Nach der Gestaltänderungsenergiehypothese ist im Inneren des dreidimensional belasteten Autoklaven dann das Ende des elastischen Bereiches (die Fließgrenze) erreicht, wenn die Gestaltänderungsenergie bei dieser Belastung gleich derjenigen ist, die zum Erreichen der Streckgrenze im eindimensionalen Zugversuch erforderlich ist

Daraus berechnet sich der maximale Innendruck eines beidseitig offenen zylindrischen Autoklaven, bei dem der am stärksten belastete Innenradius gerade die Fließgrenze erreicht, nach folgender Gleichung:

$$(2.1) \quad p_{i \text{ max}} = \sigma_F (K^2 - 1) / K^2 \sqrt{3} = 3 \text{ 590 at}$$

Dabei bedeuten: p_i = Innendruck, σ_F = Fließgrenze = 73 kp mm^{-2} ,

$K = r_a / r_i = 10/4 = 2,5$ das Radienverhältnis des Autoklaven.

Bei steigendem Innendruck wandert die Grenze zwischen plastischer und elastischer Verformung im Autoklaven vom Innenradius aus immer weiter nach außen, bis bei einem Grenzdruck p_V der gesamte Autoklav den

plastischen Zustand erreicht. Der Berstdruck p_B ist derjenige Druck, bei dem der Autoklav reißt.

Aus Sicherheitsgründen ist es notwendig, den Grenzdruck und den Berstdruck des Autoklaven zu berechnen. Für den Grenzdruck ergibt sich:

$$(2.2) \quad p_V = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_F \ln K = 7\,300 \text{ at}$$

Und für den Berstdruck:

$$(2.3) \quad p_B = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_F (2 - \sigma_F/\sigma_B) \ln K = 10\,970 \text{ at}$$

Da diese Drücke weit oberhalb des maximalen Innendruckes von 3 600 bar liegen, entspricht der Autoklav den Sicherheitsanforderungen, die sich aus dem Druckbetrieb mit Gasen ergeben. Bei der Berechnung wurde von einem beidseitig offenen Zylinder ausgegangen. Bei einem geschlossenen Zylinder liegen die Verhältnisse etwas günstiger; überdies vermindern die durch eine Innenheizung auftretenden Temperaturspannungen die Belastung am Innenradius des Autoklaven. Der obigen Berechnung liegt also der ungünstigste Fall zugrunde.

Es bleiben noch die Belastungen der Schrauben und der Flansche zu berechnen.

Pro Flansch werden 12 Schrauben M12 der Klasse 12K verwendet. Bei diesem Material betragen die Streckgrenze $\sigma_F = 108 \text{ kp mm}^{-2}$ und die Zugfestigkeit $\sigma_B = 120 \text{ kp mm}^{-2}$. Bei einem Schraubenmindestdurchmesser $d = 10 \text{ mm}$ und einem Sicherheitsfaktor $f = \sigma_F/\sigma_{\text{zulässig}} = 2$ erhält man die maximale Schraubenlast L für $z = 12$ Schrauben:

$$(2.4) \quad L = \frac{\sigma_S}{f} \frac{\pi d^2}{4} z = 50\,850 \text{ kp}$$

Diese Kraft geteilt durch die Stempelfläche ergibt einen für die Schrauben zulässigen maximalen Innendruck von 4 050 at, der sicher über dem für den Autoklaven berechneten Maximaldruck liegt.

Die Dicke der Flansche wurde aus der Gleichung nach Abbildung 3 berechnet.

$$(2.5) \quad h = f \sqrt{\frac{3L}{\pi G F} \frac{D_1 - D_b}{D_a - D_i - 2d_s}}$$

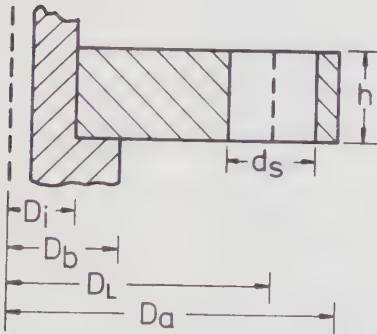


Abb. 3

Loser Flansch

h = Flanschdicke, f = Sicherheitsfaktor, L = Schraubenlast

Aus den Durchmessermaßen (Abb. 2) ergibt sich eine Flanschdicke $h = 45$ mm bei einer Schraubenlast von 50 900 kp und einem Sicherheitsfaktor $f = 2$. (Da bei einer möglichen Innentemperatur von 500°C im Autoklaven trotz Kühlung auch die Schrauben und die Flansche heiß werden könnten, wurde mit einem von 1,5 auf 2 erhöhten Sicherheitsfaktor gerechnet).

2.3. Hochdruck-DSC-Meßkopf

Abbildung 4 zeigt die Einzelheiten des Meßkopfes. Er wurde aus dem Probenhalter des Perkin-Elmer-DSC-1b-Gerätes entwickelt, In den getrennt beheizten Pfännchen (s + r) befinden sich Proben- und Referenzsubstanz. Findet während der Messung in der Probe eine Umwandlung statt, wird die dazu benötigte Wärme durch eine Zusatzheizung so zugeführt, daß die Temperaturen in den beiden Pfännchen auch während dieses Vorgangs immer übereinstimmen. Die Zusatzheizung wird vom Perkin-Elmer-DSC-1b-Steuergerät geregelt. Der Meßkopf selbst steckt in einem Stecker (e + f) (Novalsocket) auf dem unteren Stempel (b). Bei den Vorversuchen zeigte es sich, daß elektrische Kontakte unter hohen Drücken leicht oxidieren. Daher wurden ausschließlich vergoldete Kontakte eingebaut. Der Meßkopf ist gegen den Autoklaven (a) mit Aluminiumoxid (c) thermisch isoliert. Da die Heizungen in den Probenpfannen relativ schwach sind und da die Wärmeleitfähigkeit des Gases mit dem Druck stark zunimmt, wurde eine Innenheizung (d) zusätzlich eingebaut. Sie wird mit Hilfe eines Stahlmantelthermoelementes kontrolliert. Die Innenheizung hat zwei Aufgaben:

Erstens erwärmt sie bei Messungen oberhalb der Autoklaventemperatur das Druckgas und die Umgebung der Pfannen; dadurch muß die Pfannenheizung nur die relativ kleine Heizenergie für Probe und Referenz aufbringen und kann damit wesentlich stabiler geregelt werden.

Zweitens wird mit der Innenheizung die Umgebung der Pfannen thermostatisiert. Dabei ist es am günstigsten, einen konstanten Heizstrom von Hand so einzustellen, daß die Umgebungstemperatur des Meßkopfes nur einige Grad unterhalb der

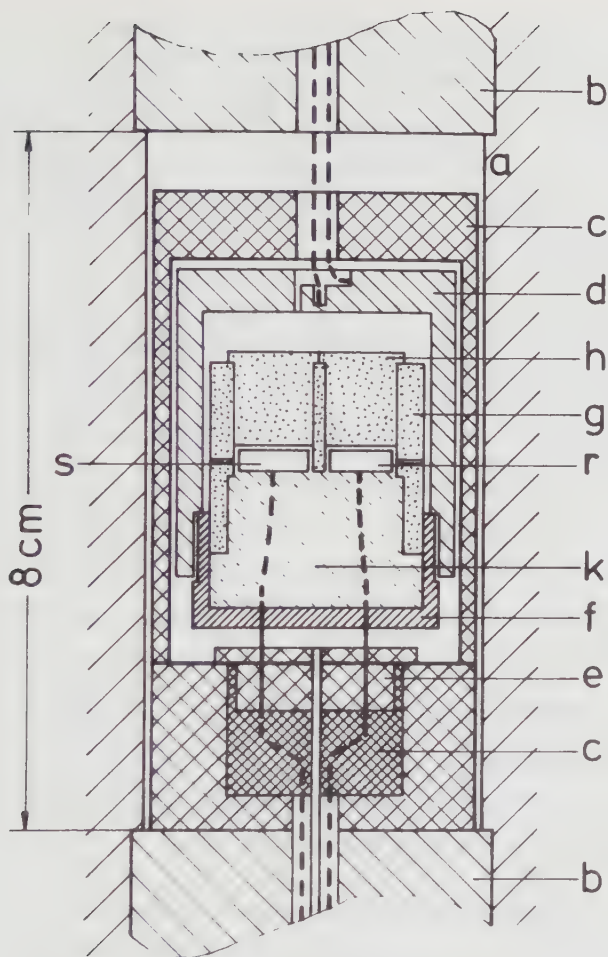


Abb.4

Hochdruck-DSC-Meßkopf

a - Autoklav, b - Stempel, c - Isolierhülse, d - Innheizung und Thermoelement, e - Meßkopfstecker mit vergoldeten Buchsen (Aluminiumoxid), f - Meßkopfsockel (Stahl) mit vergoldeten Stiften, g - Meßkopfisolierhülse (Teflon), h - Probendeckel (Teflon), k - Sockeliso-lation (Glasfaser), r - Referenzpfanne, s - Probenpfanne; die elektrischen Zuleitungen sind gestrichelt.

Arbeitstemperatur liegt, und dann die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes abzuwarten. Wird außerdem die Temperatur des Kühlmantels um den Autoklaven mit einem Kryostaten konstant gehalten, stellt sich eine wesentlich konstantere Innentemperatur ein, als wenn zur Kontrolle der Innenheizung ein Regler verwendet wird.

Ein besonderes Problem tritt unter hohem Druck wegen der großen Wärmeleitfähigkeit des Druckgases auf. Da die Pfannen geheizt werden, und ihre Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperaturen liegen, bilden sich im Gas Wirbelströmungen aus. Bei Normaldruck haben diese Gasbewegungen praktisch keinen Einfluß auf die Messungen. Anders ist es unter Hochdruck. Dann transportiert das Gas einen erheblichen Teil der in den Pfännchen erzeugten Wärme zur kälteren Wand und bei Temperaturdifferenzen zwischen den Pfannen von der wärmeren zur kälteren Pfanne. Wegen der Wirbelbewegung des Gases ist dieser Wärmetransport sehr ungleichförmig und äußert sich in einem starken Grundrauschen der Nulllinie. Dieses Rauschen kann oberhalb von 100 bis 200 bar wesentlich größer als die DSC-Signale werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das Rauschen zu vermindern:

Zunächst hält man die Temperaturdifferenz zwischen den Pfannen und der Wand klein, dann wird der Wärmetransport geringer. Wegen des DSC-Prinzips muß aber eine Temperaturdifferenz von einigen Grad erhalten bleiben, damit Probenpfanne und Referenzpfanne unabhängig voneinander geregelt werden können. Dennoch kann man die Bildung von Gaswirbeln weitgehend vermeiden, indem man als zweite Möglichkeit den Raum zwischen den Pfannen und den Pfannen und der Wand mit einem gut wärmeisolierenden Material ausfüllt. Dazu dienen die Isolierhülse (g) und die Deckel (h)

aus Teflon. Für den Bereich zwischen den Pfannen und dem Sockelboden (f) kann keine solche Isolierhülse gefertigt werden. Hier hat es sich bewährt, den Raum zwischen den elektrischen Zuführungen mit Quarzglaswolle (k) auszustopfen. Die beiden Verfahren - Isolierung und Innenthermostat - ermöglichen erst die Verwendung des DSC-Meßprinzips oberhalb von ca. 200 bar. Die Verwendung von Teflon schließt allerdings Messungen oberhalb von ca. 200⁰C aus. Ersetzt man jedoch die Teflonteile durch allerdings wesentlich schwieriger herzustellende Keramikteile, kann der Meßkopf im gesamten Temperaturbereich bis 500⁰C verwendet werden.

2.4. Durchführungen und Kühler

Das DSC-Hochdruck-Kalorimeter ist für einen Meßbereich von -60°C bis $+500^{\circ}\text{C}$ ausgelegt. Bei Temperaturen unter $+50^{\circ}\text{C}$ wird der Autoklav (I, Abb. 1) über einen Kühlmantel gekühlt. Auch bei höheren Temperaturen hat es sich als sinnvoll erwiesen, den Autoklaven zu thermostatisieren. Bei hohen Innentemperaturen können der obere Stempel und der Durchführungsautoklav gekühlt werden.

Ein besonderes Problem stellt die Durchführung der sechs elektrischen Leitungen zum Meßkopf dar. Hierfür wurde der Hilfsautoklav konstruiert. Das bietet den Vorteil, daß die Durchführungen vom bis zu 500°C heißen Meßkopf weggeführt werden in einen gekühlten Bereich, sodaß zur Dichtung und Isolierung Nylon und Teflon verwendet werden können.

Abbildung 5 zeigt links den Hilfsautoklaven und rechts einen Schnitt durch eine der sechs Durchführungen. Der Autoklav wurde aus dem Edelstahl 17-4 PH gefertigt. Aus den Daten dieses Stahls ($\sigma_F = 77 \text{ kp mm}^{-2}$, $\sigma_B = 130 \text{ kp mm}^{-2}$) ergeben sich analog zu Abschnitt 2.2 folgende Werte:

Maximaler Innendruck	$p_{\text{max}} = 3\,700 \text{ at}$
Grenzdruck	$p_V = 8\,150 \text{ at}$
Berstdruck	$p_B = 11\,470 \text{ at}$

Für die zwölf Schrauben M16/12K erhält man eine Schraubenlast $L = 130\,000 \text{ Kp}$ und einen Maximaldruck von $4\,700 \text{ at}$. Daraus folgt eine Flanschhöhe von 50 mm , da aber die Schrauben versenkt wurden, wurde eine Höhe von 60 mm gewählt. Bei der Berechnung der Schrauben und des Flansches wurde der bei Raumtemperatur ausreichende Sicherheitsfaktor $1,5$ gewählt.

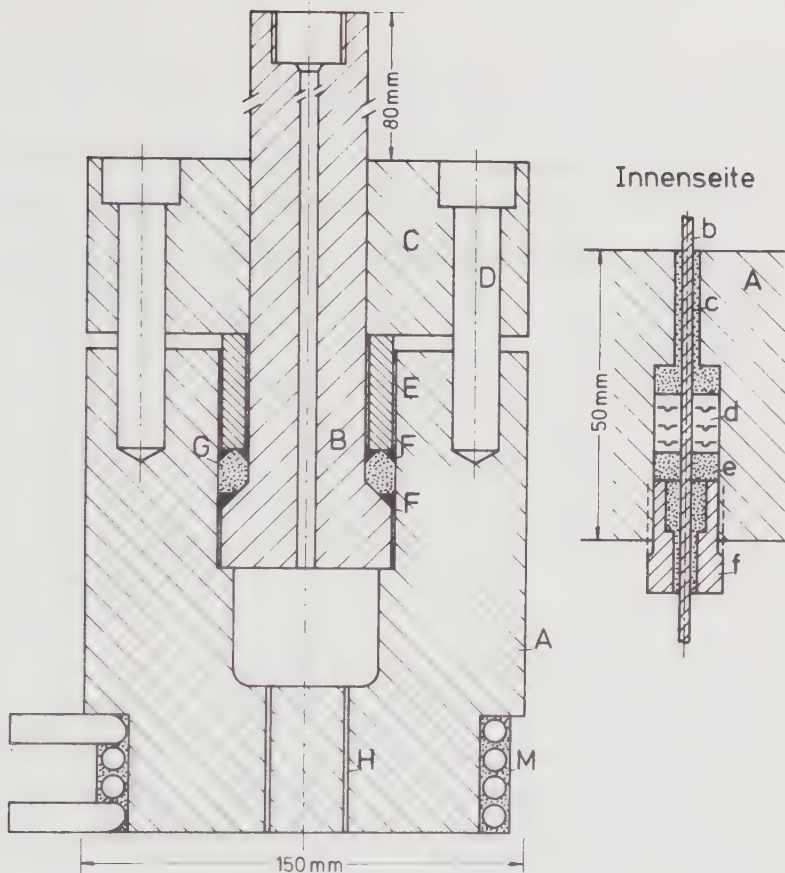


Abb 5

Hilfsautoklav und Durchführung

A - Autoklav (17-4 PH), B - Stempel (17-4 PH), C - Flansch (17-4 PH),
 D - Schraube (M16/12K), E - Druckring (17-4 PH), F - Deltaring (Messing),
 G - Dichtung (Teflon), H - Durchführung, M - Kühlmantel, b - elektrische
 Leitung (Silberlegierung), c - innere Isolierhülse (Nylon), d - Teflon-
 packung, e - äußere Isolierhülse (Nylon), f - Schraube (Stahl)

Auf der rechten Seite von Abbildung 5 ist die Konstruktion der niederohmigen Hochdruckstromdurchführung zu erkennen. Erwähnt werden muß, daß die Teflonpackung (d) aus 25 gewölbten Teflonscheiben von je 0,5 mm Dicke besteht. Die Teflonscheiben werden mit Hilfe eines Preßwerkzeugs hergestellt. Durch das Zusammendrücken der Wölbungen pressen sich die Scheiben sowohl an den Leiter als auch an den Autoklaven an.

2.5. Druckmessung

Der Druck im Autoklaven ist nicht konstant, da bei der DSC-Messung die Temperatur linear erhöht oder erniedrigt wird. Man könnte Abhilfe schaffen und den Druck über ein Regelventil konstant halten. Dieses Verfahren ist jedoch recht aufwendig. Es reicht aus, wenn man den Druck im Moment einer Umwandlung genau kennt, um daraus die Abhängigkeit der thermodynamischen Daten vom Druck zu bestimmen.

Deshalb wird der Druck von einer Dehnungsmeßstreifen-Druckmeßdose (DMD) elektrisch gemessen. Die Meßspannung wird über einen Rechenverstärker (RV) in kbar umgerechnet, und diese Größe wird zusammen mit dem DSC-Meßsignal auf dem Vierkanalschreiben registriert.

Abbildung 6 zeigt das Blockdiagramm. Es werden zwei Druckmeßdosen, eine bis 2 100 bar und eine bis 4 200 bar, verwendet. Sie werden je von einer einstellbaren hochkonstanten Spannungsquelle versorgt. Das Meßsignal ist eine zum Druck proportionale Spannung und beträgt einige mV. Es wird erstens zu einer Druckübersichtsanzeige (A)(10%) und zweitens zum Rechenverstärker geführt. Mit Hilfe dieses Analogverstärkers wird das Signal nach der Formel

$$(2.6) \quad U_{\text{aus}} = a U_{\text{ein}} + b$$

auf die Einheit kbar umgerechnet. Die Konstanten a und b können an zwei Potentiometern auf 2×10^{-3} genau eingestellt werden. Abbildung 7 zeigt die Schaltung des Rechenverstärkers. Er wurde in Zusammenarbeit mit Elektronikern der Abteilung Chemie entwickelt. Mit Hilfe dieses Rechenverstärkers wird die Druckanzeige täglich nach einem präzisen Heise-Hochdruckmanometer eingeeicht. Das Manometer wird regelmäßig mit einer

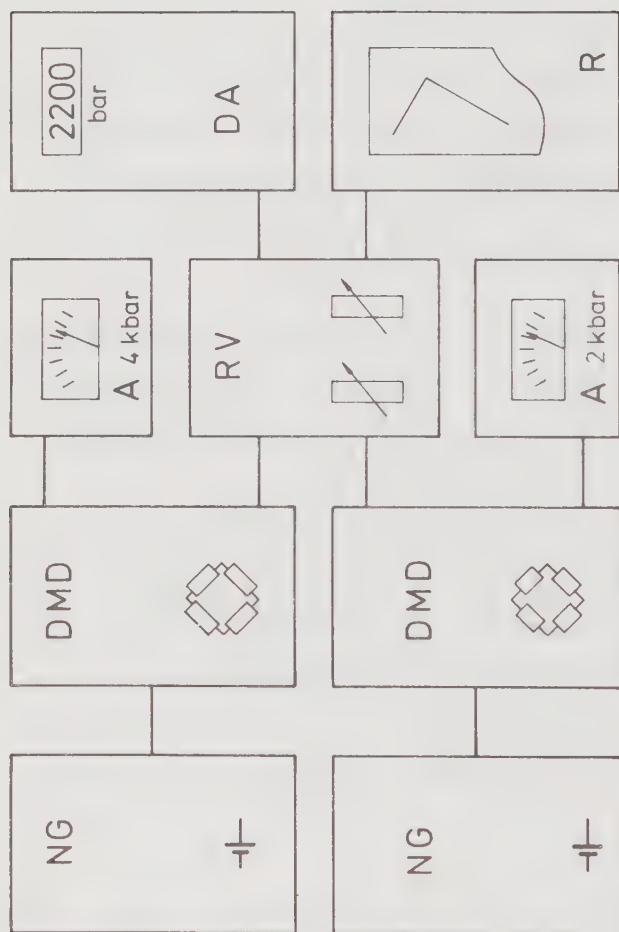


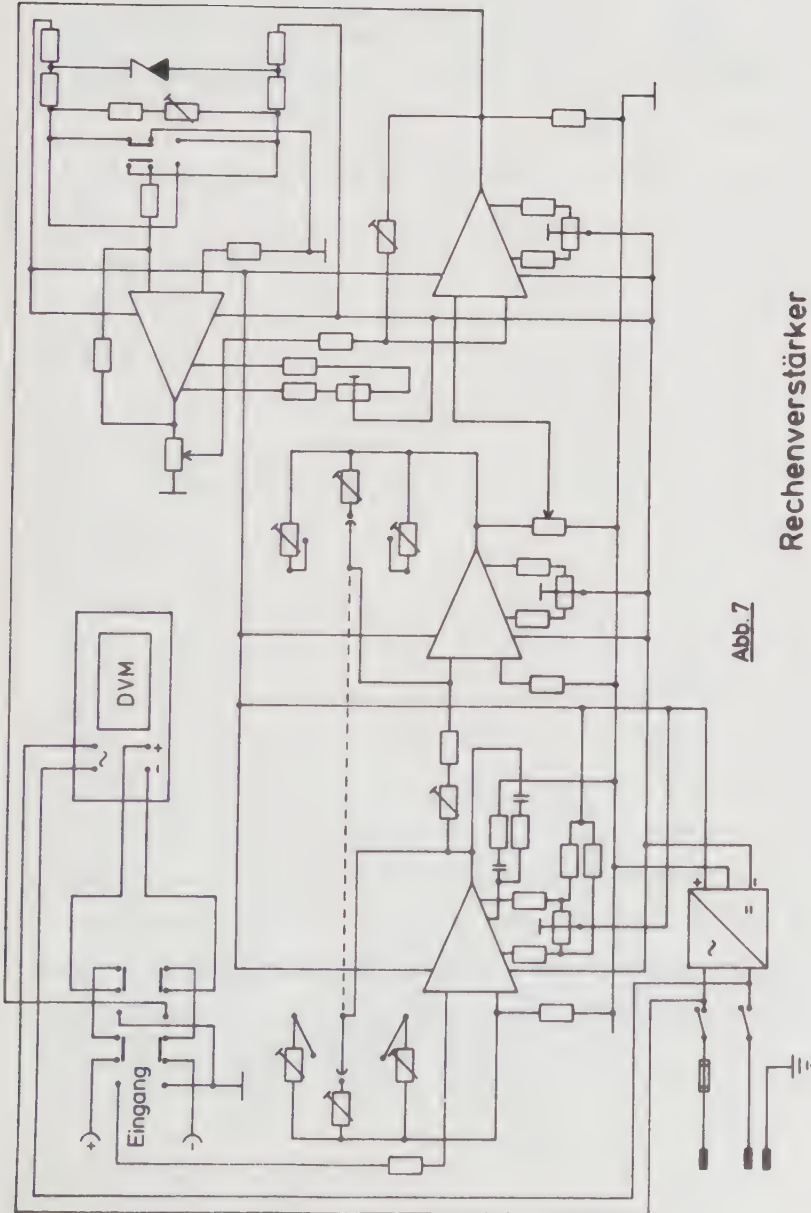
Abb. 6

Principalschaltbild der Druckmeßeinrichtung

NG - Konstantspannungsquelle, DMD - Druckmeßdose

A - Übersichtsanzeige, RV - mV-Rechenverstärker

DA - Digitalanzeige, R - Schreiber



Rechenverstärker

$$U_{\text{aus}} = a \cdot U_{\text{ein}} + b$$

Verstärkungsfaktor $V = 0, \dots, 1\ 000$

Druckwaage geprüft.

Die Genauigkeit der Elektronik inklusive der Druckmeßdose beträgt über 24 Stunden 3×10^{-3} vom Meßbereich (2 100 bar bzw. 4 200 bar), die des Manometers 2×10^{-3} von 3 400 bar. Daraus ergibt sich der Fehler der Druckmessung zu ca. 7 bar bei Drücken bis zu 2 000 bar und zu ca. 12 bar bei höheren Drücken.

2.6. DSC-1b-Regler

Zur Erläuterung des DSC-Prinzips soll an Hand des Blockschaltbildes in Abbildung 8 die Wirkungsweise des DSC-1b-Reglers der Firma Perkin-Elmer besprochen werden.

Im Zentrum der Anlage steht der Meßkopf mit den beiden Probenhalterungen r und s. In s befindet sich die Meßsubstanz und in r die Referenzsubstanz, die im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Umwandlung aufweist. Unterhalb der Probenpfännchen sind je ein Platinwiderstandsthermometer (Pt1 und Pt2) und ein Heizwiderstand (H1 und H2) fest angebaut. Zur Regelung werden keine Gleichspannungsregler sondern der besseren Stabilität wegen Wechsellspannungsregler verwendet. Die gemessenen Temperaturspannungen T_1 und T_2 laufen über einen Zehnhacker zu zwei verschiedenen Regelsystemen.

Der Temperaturregler $\boxed{T}$ bildet aus den beiden Temperaturen den Mittelwert T_m und vergleicht ihn mit dem vom Schrittmotor eingestellten Sollwert T_{soll} . Aus der Differenz zwischen Mittelwert (Istwert) und Sollwert bildet er über einen Leistungsverstärker den mittleren Heizstrom für die beiden Heizwiderstände H1 und H2. Dieser ist im Idealfall, wenn Probe und Referenz völlig übereinstimmen, für beide Heizungen gleich. Er kann jedoch von Hand bei unterschiedlichen Proben oder bei unterschiedlichem Probenkontakt den beiden Proben in Grenzen so angepaßt werden, daß beide Proben mit gleicher Geschwindigkeit bei Übereinstimmenden Temperaturen T_1 und T_2 linear aufgeheizt werden. Dabei wird die Heizgeschwindigkeit vom Schrittmotor bestimmt.

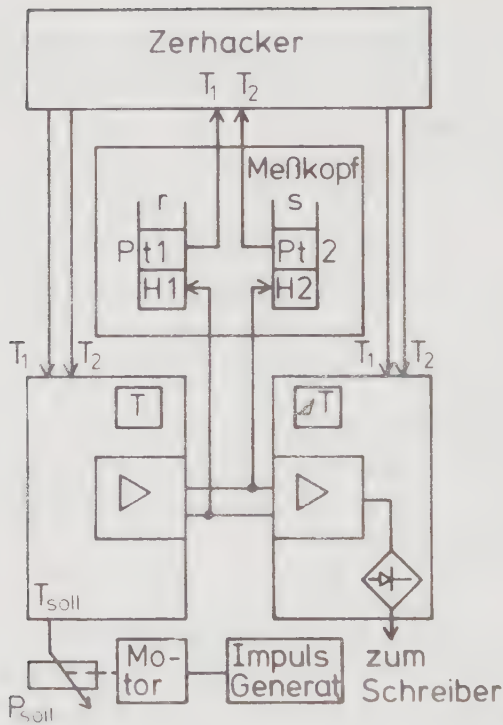


Abb. 8

Blockschaltbild des DSC-1b-Reglers

s - Probenhalter, r - Referenzprobenhalter, Pt1, Pt2-Platinthermometer,
H1, H2 - Heizwiderstände, T - Temperaturregler, ΔT -Differenztemperaturreg-
ler, T_{soll} - Temperatursollwert, p_{soll} - Sollwertpotentiometer,
▷ - Verstärker

Das zweite Regelsystem ist der Differenztemperaturregler ΔT . Er spricht im Normalfall, wenn der Temperaturregler richtig eingestellt ist, überhaupt nicht an. Erst wenn in einer der beiden Proben eine Umwandlung stattfindet, bei der Wärme verbraucht oder frei wird, bildet sich zwischen Probe und Referenz eine Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$. Der zweite Regler berechnet diese Temperaturdifferenz ΔT aus den zugeführten Spannungen T_1 und T_2 und bildet daraus im Leistungsverstärker einen Zusatzheizstrom mit positivem oder negativem Vorzeichen in der Weise, daß die bei der Umwandlung entstehende Temperaturdifferenz sofort wieder auf Null geregelt wird. (Die auftretenden Temperaturunterschiede betragen höchstens wenige tausendstel Grad).

Die Zusatzheizleistung kompensiert genau die Umwandlungsenthalpie in der Probe. Über einen Transformator und einen Gleichrichter wird eine zur Zusatzheizleistung streng proportionale Spannung gebildet, auf einen Schreiber gegeben und gegen die Zeit registriert. Die Fläche unter den sich hierbei ergebenden DSC-Peaks ist direkt proportional zur Umwandlungsenthalpie.

2.7. Temperatur-Kontrollgerät

Vom Perkin-Elmer DSC-1b-Regler wird nur die Stellung des Sollwert-Potentiometers als Temperatur angezeigt. Die Temperaturanzeige wird mit Hilfe von Eichsubstanzen über verschiedene Potentiometer bei jeweils einer Meßgeschwindigkeit dem tatsächlichen Temperaturverlauf angepaßt.

Das Verfahren ist recht umständlich, genügt aber den Anforderungen bei Normaldruck. Eine Kontrollleuchte signalisiert einen vorhandenen Heizstrom. Das bedeutet, daß der Regler arbeitet und daß die Temperatur im Rahmen der vorher durchgeführten Eichung genau angezeigt wird.

Unter hohen Drücken ist diese Temperaturanzeige jedoch nicht mehr brauchbar. Ein hochkomprimiertes Gas führt den größten Teil der von den Heizwiderständen erzeugten Wärme ab zur gekühlten Autoklavenwand. Darum reicht die Heizleistung oberhalb von 200 bar nicht zur Erwärmung der Proben auf 500°C aus. Je höher der Druck liegt, desto geringer ist die erreichbare Maximaltemperatur. Dennoch läuft die Sollwertanzeige weiter, auch die Heizkontrollleuchte brennt, sodaß die Fehlanzeige nicht zu erkennen ist. Eine Verbesserung ist zwar durch die zusätzlich eingebaute Innenheizung möglich, aber eine objektive Ist-Wert-Temperaturkontrolle ist im DSC-1b-Regler nicht gegeben.

Daher wurde eine Ist-Wert-Temperaturmeßeinrichtung zusätzlich gebaut. Abbildung 9 zeigt das Blockdiagramm des Temperaturkontrollgerätes. Im Meßkopf (M) werden direkt an den Platinwiderstandsthermometern (Pt1+Pt2) von Proben- und Referenzhalter die zu den Temperaturen proportionalen Meßspannungen T_1 und T_2 abgegriffen. T_1 wird direkt von einem Digitalvoltmeter (DVM 1) in Skalenteilen angezeigt. Durch den im Voltmeter

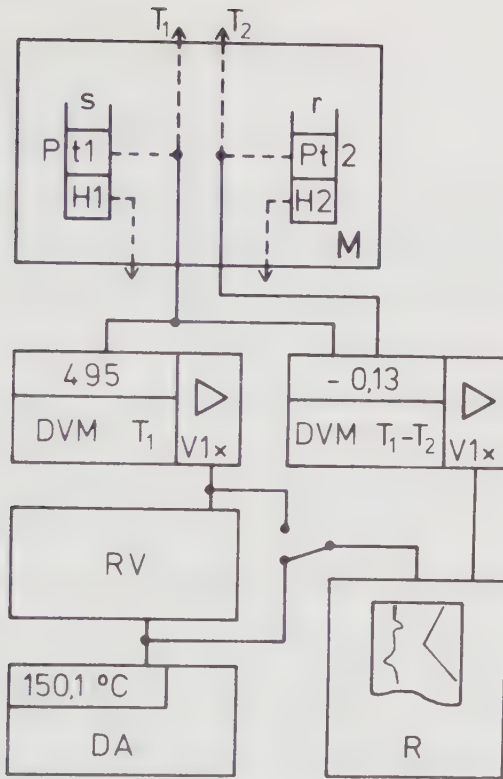


Abb. 9

Blockdiagramm des Temperatur-Kontrollgerätes

M - Meßkopf, s - Probenpfanne, r - Referenzpfanne,

Pt1 + Pt2 - Platinwiderstandsthermometer, H1 + H2 - Heizwiderstände, DVM T1 - Digitalvoltmeter für die Temperaturanzeige,

DVM T1 - T2 - Digitalvoltmeter für die Differenztemperaturanzeige,

RV - Rechenverstärker, DA - Digitale Temperaturanzeige, R - Vierkanal-

Schreiber, gestrichelte Leitungen sind bereits im DSC-1b-Gerät eingebaut.

eingebauten Trennverstärker (V) wird ein Einfluß der folgenden Elektronik auf die Temperaturmessung im Meßkopf verhindert. Das analoge Ausgangssignal wird über einen Rechenverstärker (RV, siehe Abb. 8) in $^{\circ}\text{C}$ oder K umgerechnet und von einer Digitalanzeige (DA) angezeigt. Die Temperatur wird entweder in Skalenteilen (aus dem Digitalvoltmeter) oder in $^{\circ}\text{C}$ (aus dem Rechenverstärker) auf dem Vierkanal-Schreiber registriert.

Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz $T_1 - T_2$ wird in einem zweiten Digitalvoltmeter (DVM $T_1 - T_2$) in Skalenteilen angezeigt und über einen Trennverstärker ebenfalls auf dem Schreiber registriert. Dieses Signal erleichtert die Anpassung der Heizströme an die Probenverhältnisse, besonders wenn sich unter hohem Druck die Meßbedingungen etwas verändern, (Siehe 2.6)

Der Fehler der Elektronik beträgt ca. 1×10^{-3} , d.h. 0,5 Grad bei einem Meßbereich von 500°C . Zusätzlich treten aber noch andere Fehler auf, die unter dem Punkt "Temperatureichung" besprochen werden.

3. Eichung des DSC-Hochdruck-Kalorimeters

3.1. Hochdruck-DSC-Meßzelle

Zur Messung von Umwandlungsenthalpien unter hohen Drücken können die von Perkin Elmer gelieferten Probenziegel nicht verwendet werden, da sie erstens nicht gasdicht zu verschließen und zweitens zu steif sind, um die Volumenänderungen der Meßsubstanz während der Umwandlungen schadlos zu überstehen. Deswegen wurde eine neue Hochdruck-DSC-Meßzelle entwickelt. Sie muß folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Die Zelle muß gasdicht zu verschließen sein,
- 2) Die Zelle muß blasenfrei zu füllen sein.
- 3) Das Zellenmaterial darf nicht mit der Probensubstanz reagieren,
- 4) Die Zelle muß so weich und nachgiebig sein, daß sie sämtlichen Veränderungen des Probenmaterials folgen kann, ohne zu reißen oder einen Differenzdruck aufzubauen,
- 5) Die Abmessungen und das Zellengewicht müssen den Bedingungen der DSC-Anlage entsprechen,
- 6) Die Zellen müssen genau reproduzierbar in größerer Stückzahl herzustellen sein.

Kunststoffe scheiden als Zellmaterial aus, da sie sich für hochkomprimierte Gase als durchlässig erwiesen. Aus dem gleichen Grund können die Zellen auch nicht durch Verkleben gedichtet werden. Außerdem könnten Klebstoffe mit der Meßsubstanz reagieren. Meist weisen sie auch im Meßbereich störende Umwandlungen auf. Nach Vorversuchen bieten sich Metalle als Zellenmaterialien an, da sie mit den

zu untersuchenden Alkanen nicht reagieren und durch ihre gute Wärmeleitfähigkeit einen guten thermischen Kontakt zwischen der Probensubstanz und der Heizung bzw. dem Platinthermometer gewährleisten.

Um Metallzellen gasdicht zu verschließen, wurden zwei Verfahren untersucht. Zunächst wurden Zellen aus weichen, elastischen Federbälgen mit Schraubenverschlüssen konstruiert. Da nur relativ großvolumige Bälge mit ca. 130 mm³ Inhalt erhältlich waren, wurden die Zellen recht groß und schwer. Technisch sind sie recht kompliziert herzustellen. Dennoch dürften sie für Messungen bei Temperaturen oberhalb von 300°C brauchbar sein. Bei tieferen Temperaturen sind ihnen jedoch aus Blei oder Indium gegossene Zellen überlegen. Diese Zellen können in Gießformen in beliebiger Größe einfach und reproduzierbar hergestellt und durch Abquetschen der Spitze blasenfrei verschlossen werden.

Für die Messungen wurde eine Zelle aus Indium gefertigt - ähnlich der von Würflinger (2) konstruierten Bleizelle. Da Indium bei 155°C schmilzt, sind die Zellen bis etwa 130°C verwendbar, für die zu untersuchenden Alkane ist dieser Temperaturbereich völlig ausreichend. Indium ist hier dem Blei vorzuziehen, da es wesentlich weicher ist, und so die Bedingung 4) praktisch ideal erfüllt werden kann.

Abbildung 10 zeigt die Zelle. (B) ist die Indiumzelle, die in der Gießform (Abb. 11) gegossen wird. Der flache Boden der Zelle wird durch ein Aluminiumpfännchen (A) verstärkt, in welches die Zelle eingeschmolzen wird. Das Pfännchen hat einen völlig ebenen Boden und gewährleistet einen guten Wärmekontakt zur Probenpfanne (G), in der die Heizung und der Platin-Temperaturfühler eingebaut sind.

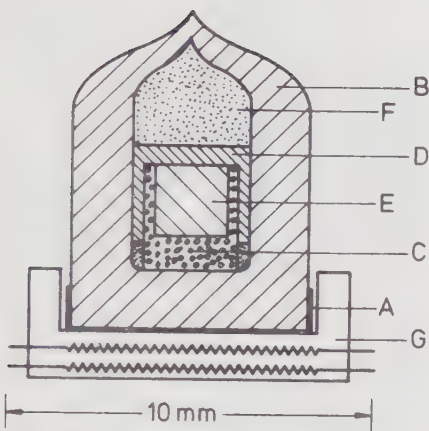


Abb. 10

Hochdruck-DSC-Meßzelle

A - Aluminiumboden, B - Indiumzelle, C - Teflondeckel der Innenzelle,
D - Innenzelle, E - Gallium, F - Meßsubstanz, G - Probenpfanne

In der Indiumzelle befindet sich eine Innenzelle (D) aus Molybdän mit einem Teflondeckel (C), die mit Gallium (E) gefüllt ist. Gallium dient als innerer Standard zur Temperatur- und Enthalpie-Eichung. (Siehe 3.2 und 3.3) Die Innenzelle ist notwendig, weil Gallium mit Indium legiert. Molybdän legiert unter den Meßbedingungen nicht mit Gallium oder Indium und gewährleistet einen guten Wärmeübergang. Die Indiumzelle wird auf einem Öfchen mit dem zu messenden Alkan (F) gefüllt. Dabei wird die Temperatur des Öfchens etwa 5 K oberhalb der Schmelztemperatur des Alkans gehalten. Der obere Teil der gefüllten Indiumzelle wird mit einer kleinen Rundzange so abgequetscht, daß etwas flüssiger

Alkan überläuft. Dann ist die Zelle blasenfrei und gasdicht verschlossen. Mit einer so hergestellten Meßzelle kann man durchschnittlich zwanzig Peaks messen, bevor durch die Volumenänderung der Probe während der Umwandlungen die dünne Verschlußstelle an der abgequetschten Zellenspitze reißt.

Zur Kontrolle, ob die Zelle unter hohen Drücken dicht ist, wird als druckübertragendes Gas Argon verwendet. Nach Messungen von Würflinger (2) löst sich Argon unter Druck in Alkanen und bewirkt eine Verschiebung der Umwandlungen zu wesentlich niedrigeren Temperaturen. Daher ist eine Überprüfung der Meßzelle durch bloße Kontrolle der Umwandlungstemperaturen möglich. Alle in Abschnitt 4 angegebenen Meßdaten wurden mit Hilfe der oben beschriebenen Zelle gewonnen.

Abbildung 11 zeigt die Gießform der Indiumzelle. Sie befindet sich in einem elektrisch beheizten Messingblock, dessen Temperatur zwischen Zimmertemperatur und ca. 400°C geregelt werden kann. Die Indiumzellen werden bei 200°C gegossen. Die Maße der Gießform können aus der Abbildung entnommen werden. In der Rille (A) wird das Indium geschmolzen. Am Anschluß (B) wird Vakuum angelegt, sodaß die Zelle über die sechs Füllkanäle (C) blasenfrei gefüllt werden kann. Wenn an der Anschlußstelle (B) flüssiges Indium austritt, wird die Gießform dem Ofen entnommen und in Wasser abgeschreckt.

In derselben Gießform können auch Bleizellen für Messungen bei höheren Temperaturen gegossen werden.

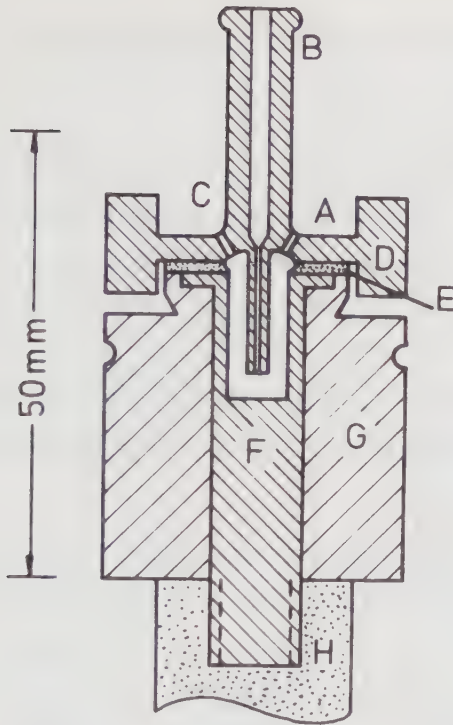


Abb.11

Gießform für DSC-Hochdruckmeßzellen

- A - Schmelzrille, B - Vakuumanschluß, C - Füllkanäle,
D - Gießformdeckel (17-4 PH), E - Distanzring (Teflon)
F - Gießformboden (17-4 PH), G - Gießformhalter (Messing),
H - Handgriff (Teflon)

3.2. Auswertung und Eichung der Umwandlungstemperaturen

Zur Temperatureichung werden in DSC-Anlagen gewöhnlich die Schmelz-peaks von zwei hochreinen Substanzen gemessen. Dabei soll die eine Schmelztemperatur am oberen, die andere am unteren Ende des zu untersuchenden Temperaturintervalls liegen. Hier wurden die beiden Metalle Gallium und Indium mit den Schmelztemperaturen $29,78^{\circ}\text{C}$ bzw. $155,4^{\circ}\text{C}$ verwendet. Diese beiden Metalle stehen als Aufdampfmaterialien mit der bestmöglichen Reinheit von 99,999% bzw. 99,9995% zur Verfügung, Daher sind die Schmelztemperaturen auf besser als 1/10 Grad bekannt und genau (9,10).

Mit den Eichsubstanzen wurden die Umrechnungsfaktoren des Rechenverstärkers RV (siehe 2.7 und 2.5, Faktoren a und b) für die vier Heizraten 0,5, 1, 2 und 4 K min^{-1} bestimmt. Mit diesen Faktoren wird aus den gemessenen Temperaturspannungen T_1 und T_2 die Temperatur in die Dimension $^{\circ}\text{C}$ umgerechnet, digital angezeigt und registriert. Da die Eichung nur unter Normaldruck vorgenommen wurde, gelten die Faktoren nicht für Messungen bei höheren Drücken.

Eine zusätzliche Schwierigkeit tritt auf, weil die Temperaturen mit Platin-Widerstandsthermometern gemessen werden. Der Widerstand von Platin hängt sowohl von der Temperatur als auch vom Druck ab (11,17). Daher verschiebt sich die Temperaturanzeige mit steigendem Druck zu niedrigeren Temperaturen. Nach Knobler et. al. (11) ergibt sich die folgende Korrekturformel

$$(3.1) \quad \Delta T/\Delta p = - 2,13 \times 10^{-3} \text{ K bar}^{-1} \quad (T \text{ in K, } p \text{ in bar})$$

Der Korrekturwert ist von der Temperatur abhängig und gilt für



Abb.12

Schmelztemperatur von Gallium
bis 2200 bar

Raumtemperatur. Mit diesem Wert wurden die bis 2 200 bar gemessenen Schmelztemperaturen von Gallium korrigiert. Die so erhaltenen Meßwerte wurden gegen den Druck aufgetragen und mit den von Gallium bekannten Literaturwerten verglichen (12,13).

Das Ergebnis zeigt Abbildung 12. Die Schmelztemperatur fällt von $29,8^{\circ}\text{C}$ bei Normaldruck auf $25,7^{\circ}\text{C}$ bei 2 kbar (13). Die Punkte geben die Meßwerte von Richards und Boyer (12), die Kreise die von Bridgman (13) und die Kreuze die eigenen Werte wieder. Innerhalb des gekennzeichneten Bereiches von $\pm 1\text{ K}$ stimmen die entsprechenden Meßwerte überein. Bei einer Meßgenauigkeit von $\pm 1\text{ K}$ ist es also möglich, die DSC-Temperaturanzeige lediglich bei Normaldruck einzueichen und für Meßwertkorrekturen bei höheren Drücken den Faktor von Knobler zu verwenden. Allerdings muß die Temperaturanzeige für jede Meßgeschwindigkeit und jede Meßzellenform einzeln eingeeicht werden.

Der Grund für die Abweichungen der Temperaturanzeige ergibt sich aus den folgenden Überlegungen:

Abbildung 13 zeigt die Temperatúrauswertung eines DSC-Schmelzpeaks eines sehr reinen Stoffes (nach 14),

Es handelt sich um einen ausgesprochen scharfen Peak, dennoch erhält man keinen scharfen Knick zwischen der Nulllinie und den Peakflanken. Das liegt hauptsächlich an der relativ weiten Entfernung zwischen der Probensubstanz und dem Platinthermometer unter dem Boden der Probenpfanne und an der geringen Wärmeleitfähigkeit innerhalb der organischen Probensubstanz.

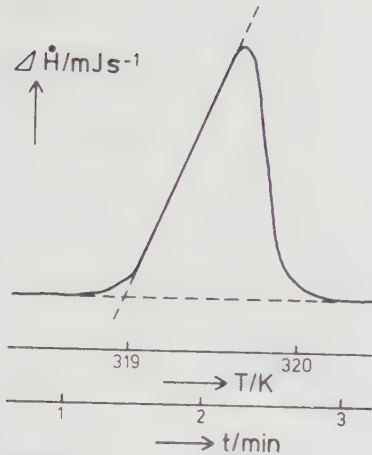


Abb.13

Auswertung eines idealen DSC-Peaks

(Erläuterungen: siehe Text)

Zur genauen Temperaturregelung muß das Platinthermometer in der unmittelbaren Umgebung der Heizung angebracht werden, kann also nicht näher zur Probe gelegt werden. Eine zweite Temperaturmeßstelle innerhalb der Probe, möglichst ein nahezu druckunabhängiges Thermoelement (18), könnte eine genauere Temperaturmessung ermöglichen; wegen des erheblichen konstruktiven Aufwandes wurde jedoch darauf verzichtet. Im Allgemeinen definiert man die Schmelztemperatur bei einem DSC-Peak als die Temperatur, bei der die Kurve die Nulllinie verläßt; denn bei dieser Temperatur setzt der Schmelzvorgang ein. Da die Temperatur der Probenpfanne linear mit der Zeit steigt und nur die Pfannentemperatur wirklich gemessen wird, ergeben später gemessene Temperaturen

einen zu hohen Wert. Daher hängt die Reproduzierbarkeit der Temperatur von dem Verfahren ab, mit dem der Punkt festgelegt wird, an dem die Kurve die Grundlinie verläßt. Da dieser Punkt nur an einer Knickstelle oder einer Schnittstelle genau festliegt, definiert man als Schmelztemperatur der Substanz die Temperatur, bei der eine Gerade längs der Peakflanke die Nulllinie schneidet, und bezieht sich bei allen Messungen auf diese Konstruktion. Das Verfahren ergibt reproduzierbare Werte nur bei vergleichbar steilen und geraden Peakflanken. Ein Verfahren zur Auswertung von Peaks mit gekrümmten Flanken nach Pella und Nebuloni (14) wird später beschrieben.

Die Form der Peakflanke wird durch apparative und durch probenbedingte Eigenschaften bestimmt. Je besser der Wärmekontakt von der Probensubstanz zum Platinthermometer ist, desto steiler ist die Anstiegsflanke. Verringert sich der Wärmekontakt während der Messungen, z.B. dadurch, daß sich unter Druck der Zellenboden einwölbt, so wird die Anstiegsflanke flacher. Dadurch kann sich der angezeigte Wert der Schmelztemperatur ändern.

Es wirkt sich aber auch die Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials aus. So ergeben Metalle mit hoher Wärmeleitfähigkeit gut auszuwertende steile Peaks, organische Substanzen mit niedriger Wärmeleitfähigkeit zeigen dagegen meist flachere, breitere Peaks. Dann kann man in gewissen Grenzen Abhilfe schaffen, indem man der Substanz ein inertes Metall - z.B. Silberpulver - beimischt und so die Wärmeleitfähigkeit in der Probe verbessert. Außerdem wurde festgestellt, daß die unter höheren Drücken gemessenen Peaks steilere Flanken hatten und damit schmaler und höher als die bei Normaldruck gemessenen Peaks waren.

Weiter beeinflusst die Reinheit der Substanz das Meßergebnis. Bereits eine geringe Verunreinigung ergibt eine Schmelzpunktserniedrigung

$$(3.2) \quad \Delta T = T_0 - T_m = (R T_0^2 / \Delta H_m) x_2 ,$$

die zum Molenbruch der Verunreinigung proportional ist (falls keine Mischkristalle existieren). Solche Peaks zeigen ein deutliches Vor-schmelzen. Dadurch kann die Krümmung der Anstiegsflanke so groß werden, daß es unmöglich wird, eine Gerade längs der Flanke reproduzierbar festzulegen. Für diese Fälle schlagen Pella und Nebuloni (14) ein Auswertungsverfahren vor, das in Abbildung 14 dargestellt ist. Durch Extrapolation des oberen geraden Teils der Peakmittellinie wird das Maximum festgelegt. Die zugehörige Temperatur ist als Meßwert definiert. Eichung und Auswertung müssen jeweils nach demselben Verfahren durchgeführt werden.

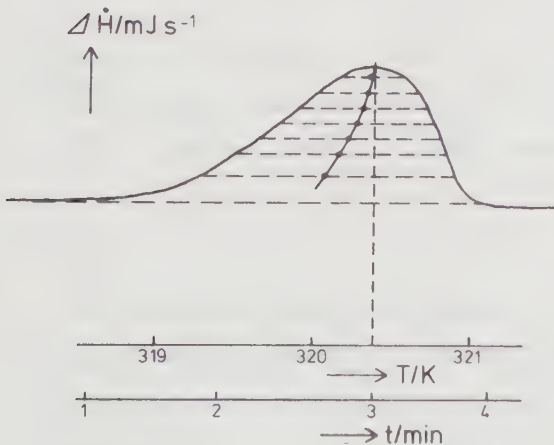


Abb.14

Bestimmung der Umwandlungstemperatur
bei gekrümmter Anstiegsflanke des Peaks

Da die in dieser Arbeit untersuchten Alkane sämtlich eine Reinheit besser als 99% besaßen⁺⁾ , wurden alle im Abschnitt 4 aufgeführten Meßwerte entsprechend Abbildung 13 bestimmt.

Aus den Auswertungsmethoden und den oben besprochenen Gründen ergeben sich Schwankungen in der Temperaturanzeige zwischen $\pm 0,5$ und ± 1 K. Verwendet man den im Abschnitt 3.1 beschriebenen inneren Standard, kann der Temperaturfehler unter $\pm 0,5$ K gehalten werden. Dabei ergibt sich eine Temperaturgenauigkeit, die etwa derjenigen der Hochdruck-DTA (2) entspricht. Andererseits ist bei der DTA die Temperaturmessung wesentlich problemloser. Das hat folgende Gründe:

1. Zur Temperaturmessung werden Thermoelemente benutzt. Das ist möglich, weil bei Probe und Referenz keine Heizung geregelt werden muß. Bei Chromel-Alumel Thermoelementen kann der druckabhängige Anzeigefehler im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0,5 K bis etwa 4 kbar vernachlässigt werden.
2. Die Temperaturmessung findet praktisch inmitten der Probe statt (2). Dadurch ergeben sich Veränderungen des Wärmekontaktes zwischen Substanz und Thermoelement in wesentlich geringerem Maße.

⁺⁾ Es wurden hochreine Alkane der Firma Lachat Chemical Inc. verwendet. Vor den Messungen wurden die Alkane gaschromatographisch getestet, dabei konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden. Verwendet wurde eine Silikonsäule.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Mit der oben beschriebenen Hochdruck DSC-Anlage läßt sich eine Temperaturgenauigkeit von ± 1 K erreichen. (Bei Messungen weiter von der Raumtemperatur entfernt, müßte der Druck - Temperatur - Korrekturfaktor neu bestimmt werden). Bei erhöhtem Meßaufwand mit Hilfe eines inneren Standards kann der Fehler unter 0,5 K gehalten werden. Dennoch ist die Verwendung von DTA zur Bestimmung von Phasendiagrammen wegen der wesentlich einfacheren Methode vorzuziehen.

3.3. Auswertung und Eichung der Umwandlungsenthalpien

Bei quantitativen kalorimetrischen Messungen mit DTA unter hohen Drücken ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten (2). Die hohe Wärmeleitfähigkeit komprimierter Gase wirkt bei endothermen Umwandlungen wie eine unkontrollierte Zusatzheizung und bei exothermen wie ein Kühler. Dadurch wird eine viel zu kleine Differenztemperatur und damit eine oft über 80% zu kleine Umwandlungsenthalpie angezeigt.

Anders sieht es bei Hochdruck-DSC-Messungen aus:

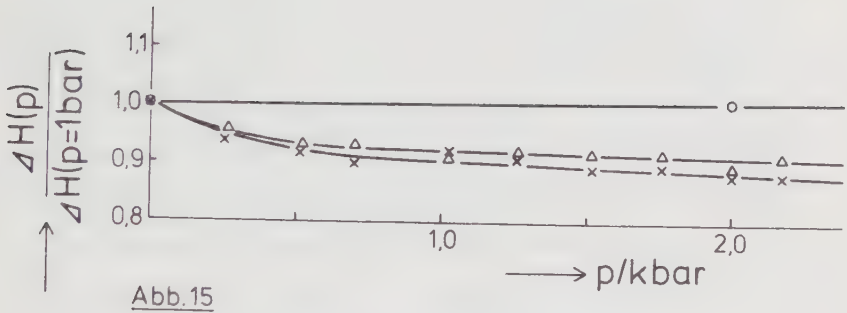
Wegen der guten thermischen Isolation des Meßkopfes und der sehr gut geregelten Zusatzheizungen von Probe und Referenz treten überhaupt nur sehr geringe Differenzen von maximal einigen tausendstel Grad auf. Der Einfluß des druckübertragenden Gases ist so wesentlich kleiner. Zur Überprüfung des Druckeinflusses wurden die Schmelzenthalpien von Gallium unter Drücken bis zu 2 200 bar gemessen und mit den Meßwerten von Bridgman verglichen.

Abbildung 15 zeigt die ohne jede Korrektur gemessenen Schmelzenthalpien. Die Kreise stellen Meßwerte von Bridgman, die Kreuze und die Dreiecke die eigenen Werte dar. Die einzelnen Meßwerte sind auf etwa 3 - 4% reproduzierbar. Dabei konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied zwischen Messungen von Gallium in offenen Zellen unter Helium und Messungen in der in 3.1 beschriebenen geschlossenen Zelle festgestellt werden.

Aus den Untersuchungen ergibt sich der folgende Schluß:

Der Einfluß der erhöhten Wärmeleitfähigkeit des Druckgases steigt mit dem Druck und ist um so größer, je kleiner die Heizgeschwindigkeit ist.

Beides war zu erwarten.



Schmelzenthalpien von Gallium bis 2200 bar

○ Meßwerte von Bridgman

X, Δ eigene Meßwerte

X: Heizrate 0.5 Kmin^{-1} ; Δ: Heizrate 1 Kmin^{-1}

Die maximale Fehlanzeige liegt bei kleinster Heizrate und bei größtem Druck bei etwa 12%. Da der Fehler in Abhängigkeit vom Druck reproduzierbar auftritt, ist eine Korrektur möglich.

Dazu werden die zu untersuchenden Substanzen in der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Meßzelle gemessen. Als innerer Standard wird hochreines Gallium verwendet, dessen Schmelzenthalpie bis zu hohen Drücken von Bridgman bestimmt wurde (13). Gallium ergibt als Metall scharfe, gut auswertbare Peaks, die außerdem im Temperaturbereich der Umwandlungen der untersuchten Alkane liegen. Die Alkane wurden zur Erzeugung schärferer Peaks meist mit Silberpulver gemischt. Ein Einfluß zugemischter

Metalle auf die Eigenschaften der Alkane konnte nicht festgestellt werden, denn unvermischte, reine Alkanproben ergaben jeweils die gleichen Meßwerte.

Für die Messungen muß das DSC-Kalorimeter zunächst einjustiert werden. Erst wird bei Normaldruck der mittlere Heizstrom von Referenz und Probe so eingestellt, daß bei einer konstanten Heizrate der Differenzheizstrom im zu untersuchenden Temperaturbereich möglichst genau Null ist. Dann findet man auf dem Schreiber eine zur Zeitachse parallele gerade Nulllinie als Anzeige der Differenzheizleistung. Nur während einer Umwandlung weicht der Wert der Anzeige von der Nulllinie ab; die Fläche unter dem Peak ist dann die Differenz-Heizenergie.

Das Verhältnis der Peakflächen des Galliumpeaks und des Probenpeaks bei Normaldruck ergeben zusammen mit den hier bekannten Umwandlungsenthalpien der Substanzen das Einwaageverhältnis von Gallium und Probe. Da die Zelle abgequetscht wird, kann nur die Galliummenge genau bestimmt werden. Die Menge der Probensubstanz muß für jede Zelle bei Normaldruck durch die obige Eichmessung bestimmt werden. Anschließend werden die Messungen unter hohen Drücken wiederholt. Aus dem Peakflächenverhältnis, dem vorher bestimmten Einwaageverhältnis und der bekannten Schmelzenthalpie des Galliums wird für jede Messung die Umwandlungsenthalpie der Probensubstanz unter Druck bestimmt.

Der Fehler bei diesem Meßverfahren wurde durch die Standardabweichungen der sich bei wiederholten Messungen - auch mit verschiedenen Meßzellen - ergebenden Meßwerte für jeden einzelnen Meßpunkt bestimmt.

Da sich der Wärmeübergang zwischen Probe und Probenpfanne von Zelle zu Zelle, aber unter hohen Drücken auch durch Verformung der Zellen während

der Messungen ändern kann, ergeben sich Abweichungen der einzelnen Peakflächen voneinander, die vereinzelt ca. 20% ausmachen können. Normalerweise wirken sich solche Veränderungen auf den Probenpeak und auf den Galliumpeak in gleicher Weise aus, falls nicht zufällig eine Zellenverformung während oder zwischen der Gallium- und der Probenumwandlung stattfindet. Diese Fälle sind jedoch bei wiederholten Messungen deutlich zu erkennen und werden daher nicht ausgewertet. Im Normalfall ist das Peakflächenverhältnis auf 3-5% genau zu messen, solange scharfe, deutlich voneinander zu trennende Peaks zur Verfügung stehen und die Zellen gasdicht sind.

Bei der Untersuchung einzelner unter identischen Bedingungen gemessener Peaks derselben Umwandlung zeigte sich, daß die Peaks selbst miteinander fast zur Deckung gebracht werden konnten, so sehr stimmte die Kurvenform überein. Deshalb sollte eigentlich eine bessere Reproduzierbarkeit zu erwarten sein. Schwierig ist es jedoch oft, den Verlauf der Nulllinie zwischen Peakanfang und -ende festzulegen. Während einer Phasenumwandlung bewirkt der Sprung der spezifischen Wärme in der Probe einen Sprung in der Nulllinie, die während der Aufzeichnung des Peaks natürlich nicht zu erkennen ist. Den Sprung kann man daran feststellen, daß die Nulllinie vor und hinter dem Peak jeweils gerade verläuft, die beiden Geraden jedoch verschieden voneinander sind. Besonders unter hohen Drücken verlaufen die Nulllinien oft schräg, so daß die Festlegung der Nulllinie zwischen Anfang und Ende des Peaks schwierig wird. Das ergibt eine Unsicherheit in der Peakfläche, die in erster Linie für die auftretenden Meßfehler verantwortlich ist.

Für die Konstruktion der Nulllinie wurde das in Abbildung 16 beschriebene Verfahren gewählt. Dazu werden vor und hinter dem Peak je eine Ausgleichsgerade durch die meist etwas verrauschten Nulllinien gelegt, die

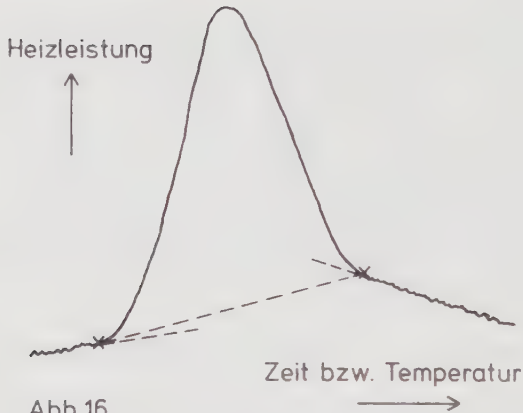


Abb.16

Bestimmung der Nulllinie eines Peaks

(Erläuterung im Text)

Punkte markiert, an denen die Peakkurve die jeweilige Ausgleichsgerade verläßt, und die Verbindungsgerade zwischen den beiden Marken als Nulllinie definiert. Dahinter steht die Annahme, daß sich die ursprüngliche Phase linear mit der Zeit in die zweite Phase umwandelt, woraus sich eine lineare Änderung der effektiven spezifischen Wärme der Probe ergibt.

Ein anderes Verfahren geht von der Annahme aus, daß die spezifische Wärme am Peakmaximum vom Wert in der ersten Phase auf den in der zweiten Phase springt. Bei der Auswertung werden die beiden Ausgleichsgeraden bis zum Lot durch das Peakmaximum verlängert. Die Annahmen beider Verfahren entsprechen sicher nicht der Wirklichkeit. Weil aber zwischen den Verfahren kein Unterschied bezüglich der Reproduzierbarkeit gefunden wurde, liegt

allen im Abschnitt 4 angegebenen Meßwerten das besonders einfache erste Verfahren nach Abbildung 16 zugrunde.

Ein von Brennan et.al. (19) vorgeschlagenes realistischeres Auswertungsverfahren erfordert drei Meßdurchgänge:

- a) Probe mit Umwandlung der Phase 1 in die Phase 2,
- b) Probe der Phase 2,
- c) leere Meßzelle.

Dieses recht schwierige Verfahren ist bei Hochdruckmessungen nicht durchführbar, da der Probenraum während einer Meßreihe nicht von außen zugänglich ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Nach dem oben beschriebenen Eich- und Auswertungsverfahren lassen sich unter hohen Drücken mit Hilfe der DSC Umwandlungsenthalpien mit einer Genauigkeit von ca. 5% bestimmen, solange die gemessenen Umwandlungspeaks sich nicht überlappen. Anderenfalls addiert sich zum angegebenen Fehler der Fehler aus der Aufteilung der gemessenen Summe der Enthalpien auf die beiden Umwandlungen.

4. Temperaturen und Enthalpien der Phasenumwandlungen der Alkane Heneicosan ($C_{21}H_{44}$) und Hexacosan ($C_{26}H_{54}$)

4.1. Phasendiagramme von Heneicosan und Hexacosan

Mit dem oben beschriebenen Hochdruck-DSC-Kalorimeter wurden die Phasenumwandlungsspeaks der Alkane Heneicosan und Hexacosan bis zu Drücken von 2 200 bar gemessen. Zur Reinheit siehe Seite 38.

Abbildung 17 zeigt DSC-Peaks von Heneicosan, bei Drücken von 1 bar, 0.5 kbar, 1 kbar, 1.5 kbar und 2 kbar gemessen. Im oberen Teil der Abbildung sind typische Meßkurven aufgezeichnet, darunter sind die zugehörigen Temperatur-Zeit-Kurven wiedergegeben.

Während bei Drücken bis 1.5 kbar zwei Peaks existieren, findet man bei 2 kbar nur noch einen. Bei den niedrigeren Drücken entspricht der kleinere Peak der bei Alkanen zwischen C_9 und etwa C_{44} unter dem Namen Rotationsumwandlung bekannten Fest-Fest-Umwandlung; der größere Peak entspricht der Schmelzumwandlung des Alkans. Aus der Abbildung erkennt man sofort, daß

- a) die Rotationsenthalpie kleiner als die Schmelzenthalpie ist,
- b) die Umwandlungstemperaturen mit dem Druck steigen, wobei die Temperatur der Rotationsumwandlung schneller steigt,
- c) bei einem bestimmten Druck Rotationsumwandlung und Schmelzen zusammenfallen. Es existiert also ein Tripelpunkt.

Aus der Temperatúrauswertung der Peaks erhält man das Phasendiagramm von Heneicosan. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde das von Würflinger (2) gemessene Phasendiagramm der Substanz reproduziert. Da die Temperaturgenauigkeit der DTA-Apparatur (2) etwa um den Faktor zwei besser

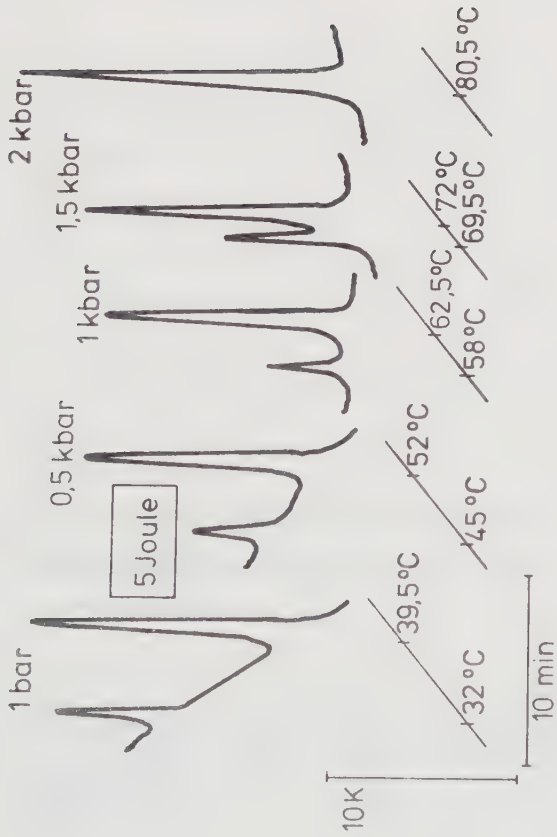


Abb. 17

DSC-Peaks von Heneicosan bei Drücken
bis zu 2kbar

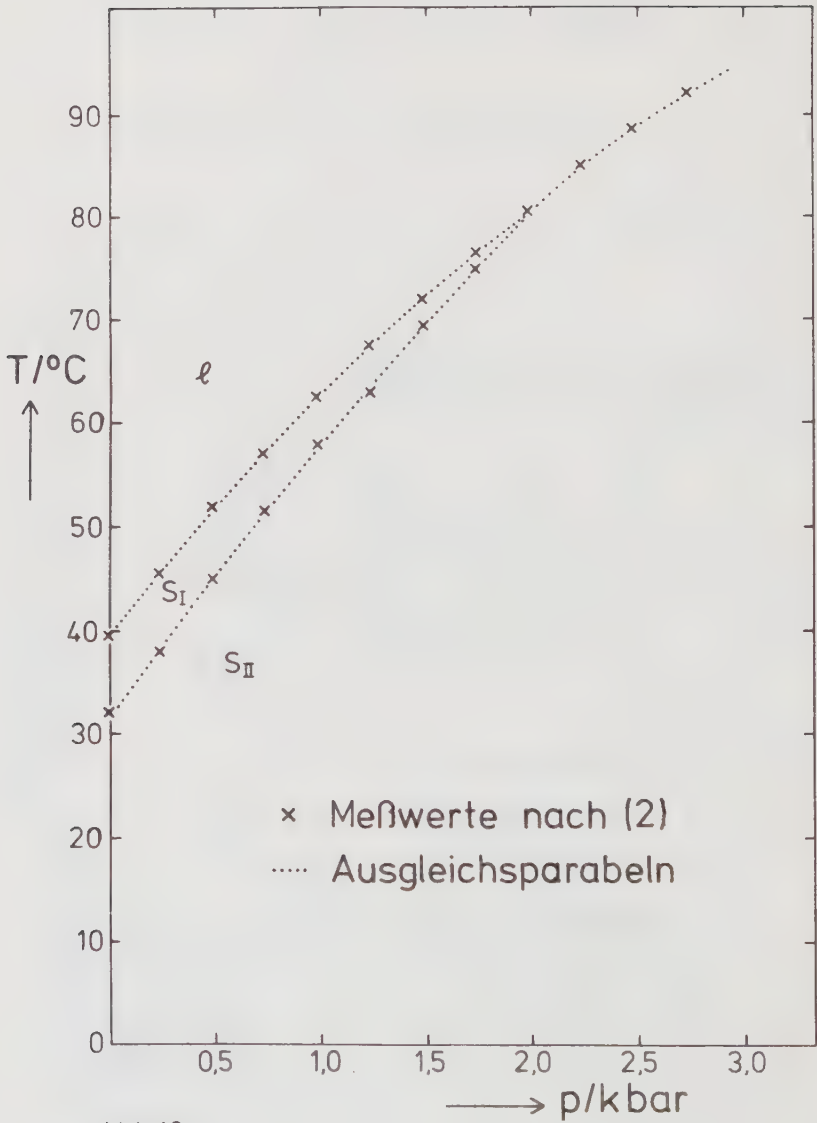


Abb.18

Phasendiagramm von Heneicosan ($n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$)

ist, werden bei Auswertungen die Meßwerte von Würflinger benutzt.

Abbildung 18 zeigt das Phasendiagramm von Heneicosan nach Messungen von Würflinger (2). Die Kreuze (x) geben die Meßpunkte von Würflinger wieder, die mit Punkten (.....) markierten Kurven stellen berechnete Ausgleichsparabeln dar. Da für die Auswertungen im Abschnitt 5 die Steigungen der $T(p)$ -Kurven benötigt werden, wurden die Meßpunkte durch eine Ausgleichsfunktion dargestellt. Dazu eignen sich Parabeln der Form

$$(4.1) \quad T = a p^2 + b p + c$$

Dabei ergeben sich für die Umwandlungen folgende Gleichungen:

a) $s_I - s_{II}$ (Rotationsumwandlung)

$$(4.2) \quad T_I = -1,95 \cdot 10^{-6} p^2 + 2,758 \cdot 10^{-2} p + 31,67$$

b) $s_I - l$ (Schmelzdruckkurve bis zum Tripelpunkt)

$$(4.3) \quad T_{II} = -2,54 \cdot 10^{-6} p^2 + 2,557 \cdot 10^{-2} p + 39,46$$

c) $s_{II} - l$ (Schmelzdruckkurve oberhalb des Tripelpunktes)

$$(4.4) \quad T_{IV} = -4,0 \cdot 10^{-6} p^2 + 3,420 \cdot 10^{-2} p + 28,15$$

Setzt man p in bar ein, ergibt sich T in $^{\circ}\text{C}$. Dabei beträgt der Fehler $\pm 0,5 \text{ K}$ für T und $\pm 6 \text{ bar}$ für p . Im Rahmen dieser Meßgrenzen geben die Parabeln die Meßwerte wieder.

Der Tripelpunkt liegt bei 2 000 bar und $80,5^{\circ}\text{C}$. Bei der Bestimmung des Tripelpunktes treten jedoch größere Unsicherheiten auf, als es der Meßgenauigkeit der Apparatur entspricht, weil die Rotationsumwandlung nicht exakt bis zum Tripelpunkt gemessen werden kann. Daher kann der Tripelpunkt nur etwa auf 100 bar genau angegeben werden.

Das Phasendiagramm zeigt drei voneinander getrennte Bereiche, die sich im Tripelpunkt treffen.

Im Bereich "I" liegt Heneicosan flüssig vor, im Bereich " s_I " existiert eine feste hexagonale Phase (α_H). Sie unterscheidet sich von der festen orthorhombischen Phase " s_{II} " (β_0) durch erhöhte Plastizität und Transluminiszenz, was von einigen Autoren auf eine freie Rotation der gestreckten Ketten im Kristall zurückgeführt wird. In beiden festen Phasen stehen die einzelnen Ketten senkrecht zu den durch die Methylgruppen gebildeten Endflächen (15).

Analog zum Heneicosan wurden die Umwandlungsspeaks von Hexacosan gemessen. Hier wurden die von Koppitz (16) mit Hilfe der Hochdruck-DTA gemessenen Umwandlungstemperaturen reproduziert.

Abbildung 19 zeigt das Phasendiagramm von Hexacosan. Die Kreuze (+) stellen die Werte von Koppitz, die Kreise (o) eigene Korrekturwerte dar (siehe unten). Die Punkte (.....) markieren wieder berechnete Ausgleichsparabeln. Da die DTA-Werte (mit Ausnahme des Wertes bei 750 bar) wieder den kleineren Meßfehler aufweisen, wurden zur weiteren Auswertung die Werte von Koppitz übernommen.

Für die drei Umwandlungen ergaben sich folgende Ausgleichsparabeln:

a) $s_I - s_{II}$ (Rotationsumwandlung)

$$(4.5) \quad T = -4,12 \cdot 10^{-6} p^2 + 3,169 \cdot 10^{-2} p + 52,21$$

b) $s_I - I$ (Schmelzdruckkurve unterhalb des Tripelpunktes)

$$(4.6) \quad T = -6,91 \cdot 10^{-6} p^2 + 2,934 \cdot 10^{-2} p + 56,377$$

c) $s_{II} - I$ (Schmelzdruckkurve oberhalb des Tripelpunktes)

$$(4.7) \quad T = -2,79 \cdot 10^{-6} p^2 + 2,781 \cdot 10^{-2} p + 54,15$$

Setzt man p in bar ein, ergibt sich T in $^{\circ}\text{C}$. Die Parabeln stellen die

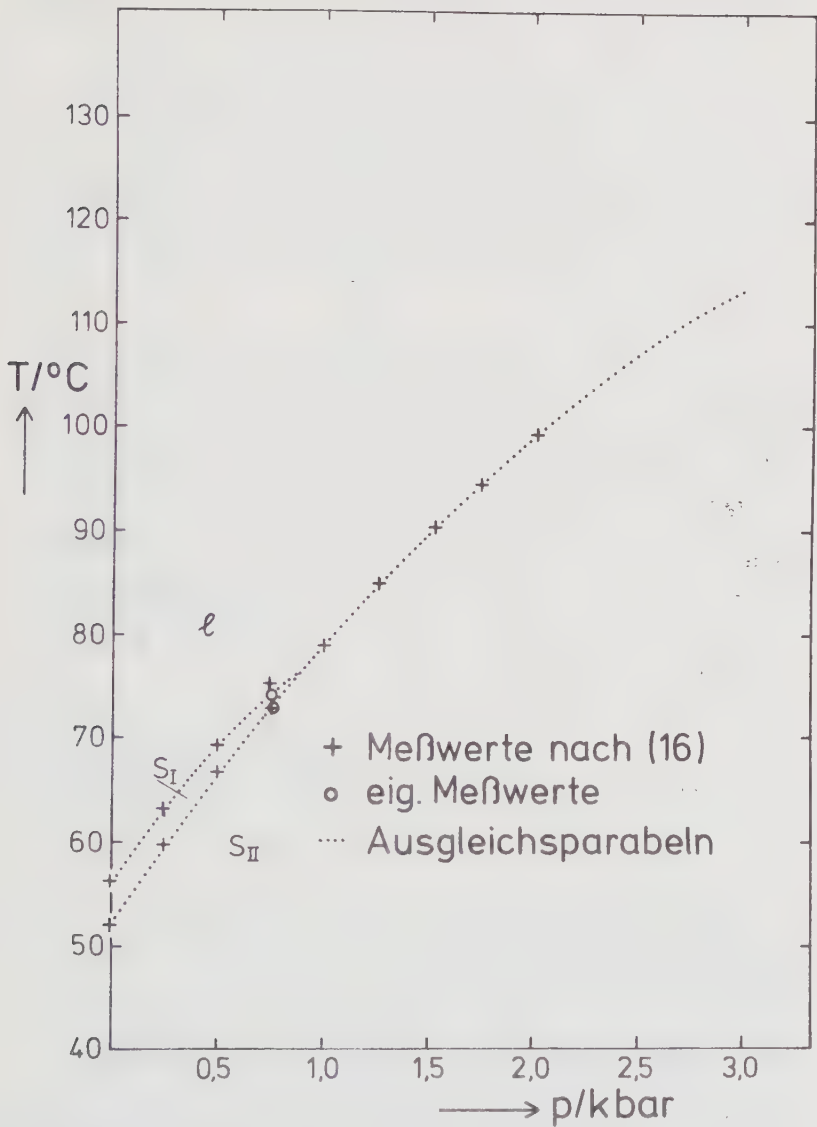


Abb.19

Phasendiagramm von Hexacosan ($n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$)

Meßwerte dar innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0,5$ K für T und ± 6 bar für p. Der Tripelpunkt liegt bei 870 ± 50 bar und $76,7 \pm 1,5$ °C.

Ebenso wie Heneicosan liegt Hexacosan im Bereich "l" flüssig und im Bereich "s_I" als feste hexagonale Phase (α_H) vor. Im Gegensatz zu Heneicosan bildet Hexacosan im Bereich "s_{II}" ein monoklines Gitter (β_M -Phase), in dem die Ketten einen schiefen Winkel mit den Methylgruppenflächen bilden (15).

Im Vergleich zu Koppitz (16) ergab sich eine etwa um 1 Grad niedrigere Schmelztemperatur bei 750 bar und daraus ein niedrigerer Tripelpunkt-
druck. Bei dieser Messung liegt der Druck nur wenig unterhalb des Tripelpunkt-
druckes. Deshalb überlappen sich die beiden Peaks der Rotations- und
der Schmelzumwandlung. Die Rotationsumwandlung ist nur noch als Aus-
buchtung in der Flanke des Schmelzpeaks zu erkennen. Wertet man solche
Peaks nach der üblichen Methode (Abb. 13) aus, muß ein Temperaturfehler
von wenigstens 1 K zusätzlich zum normalen Temperaturfehler in Kauf
genommen werden, weil die Anstiegsflanke des Schmelzpeaks im Doppelpeak
nur noch angedeutet ist. Daher wurde zur Messung bei sich überlappenden
Peaks bei Alkanen ein anderes Verfahren entwickelt. Bei Alkanen unter-
kühlt die Rotationsumwandlung um mehrere Grad stärker als das Erstarren
der Schmelze. Dieses Verhalten gestattet es, vom Doppelpeak den Schmelz-
peak abzutrennen, Abbildung 20 erläutert das Verfahren. Zunächst wird
das Alkan über beide Umwandlungen hinaus linear aufgeheizt. Es ergibt
sich der Doppelpeak (Abb. 20, I. Lauf). Dieser wird folgendermaßen aus-
gewertet: Aus der ersten Flanke ergibt sich (analog zu Abb. 13) die
Temperatur der Rotationsumwandlung. Die Fläche ergibt die Summe der beiden
Umwandlungsenthalpien. Dann wird das Alkan langsam soweit abgekühlt,

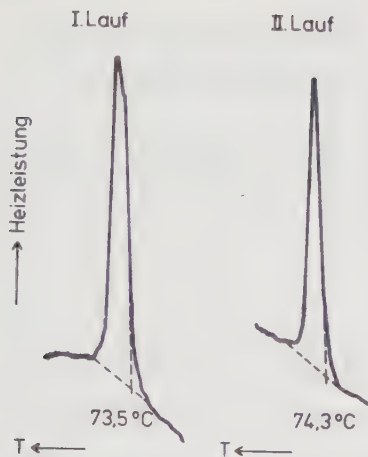


Abb. 20

Auswertung von Peaks in der Nähe
des Tripelpunktes

(Erläuterungen im Text)

Beispiel: $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ bei 750bar

bis es in der α_H -Phase erstarrt ist, aber die Umwandlung in die β_M -Phase noch nicht stattfindet. Das Alkan wird wieder aufgeheizt, wobei sich der Schmelzpeak allein ergibt. (Abb. 20, II. Lauf), Dieser wird nach der üblichen Methode ausgewertet. Die Enthalpie der Rotationsumwandlung erhält man aus der Differenz der beiden Messungen. Wegen der teilweise bedeutenden Unterkühlungen der Umwandlungen wurden bei allen Messungen nur die Peaks ausgewertet, die sich bei steigender Temperatur ergaben.

4.2. Umwandlungsenthalpien von Heneicosan und Hexacosan bis 2 300 bar

Nach dem im Abschnitt 3.3 besprochenen Auswertungsverfahren wurden aus den bis 2 300 bar in jeweils mehreren Meßzellen gemessenen Umwandlungspeaks von Heneicosan und Hexacosan die Umwandlungsenthalpien bestimmt. Bei Überlappung zweier Peaks wurde das modifizierte Verfahren nach Abb. 20 benutzt. Das war der Fall ab 1 kbar bei Heneicosan und bei allen Messungen an Hexacosan.

Mit dem modifizierten Verfahren gelang es, durch Ausnutzung der Unterkühlung der Rotationsumwandlung die Schmelzenthalpie der α -Phase $\Delta H(s_I \rightarrow l, p)$ der Substanzen bis einige 100 bar über den Tripelpunkt hinaus zu bestimmen. Daraus und aus der gemessenen Schmelzenthalpie der β -Phase $\Delta H(s_{II} \rightarrow l, p)$ konnte jeweils die Enthalpie der Rotationsumwandlung $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I, p)$ noch oberhalb des Tripelpunktdruckes berechnet werden.

Tabelle 1 gibt die Meßwerte für Heneicosan und Hexacosan wieder. Der Tripelpunkt-druck wurde jeweils markiert. Für jede Substanz erhält man unterhalb des Tripelpunkt-druckes drei Umwandlungsenthalpien in Abhängigkeit vom Druck:

I: Die Enthalpie der Rotationsumwandlung $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I, p)$

II: Die Schmelzenthalpie der α -Phase $\Delta H(s_I \rightarrow l, p)$

III: Die Summe der beiden Enthalpien.

Oberhalb des Tripelpunktes mißt man als Fortsetzung von III

IV: Die Schmelzenthalpie der β -Phase $\Delta H(s_{II} \rightarrow l, p)$

Bei Heneicosan kann der Schmelzpeak der α -Phase (I) noch 200 bar oberhalb des Tripelpunkt-druckes abgetrennt werden, bei Hexacosan gelingt das sogar noch 350 bar darüber.

Tabelle 1

$\Delta H / \text{KJ mol}^{-1}$

Umwandlung p/bar	Heneicosan			Hexacosan		
	I	II	III/IV	I	II	III/IV
1				34,2 ⁺	59,4	
1	16,0	47,7	63,7	35,4 ⁺	58,2	93,6
250				37,6 ⁺	56,5	94,1
255	15,9	48,2	64,1			
495				36,1 ⁺	61,1	97,2
505	16,7	51,3	68,0			
740				34,0 ⁺	59,4	93,2
780	18,3	50,8	69,1			
960				35,7 ⁺	59,4	95,1
1000	20,6 ⁺	53,6	74,2			
1045				38,8 ⁺	56,4	95,2
1175			79,0			
1230				40,8 ⁺	55,0	95,7
1260	23,8 ⁺	55,5	79,3			
1340						95,7
1505	26,1 ⁺	60,4	86,5			
1510						92,6
1610						95,1
1670			86,7			
1750						96,7
1790			92,3			
1790			91,5			
1800	31,4 ⁺	58,5	89,9			
2000						98,7
2045			95,1			
2190		62,7				
2200						95,3
2300			102,3			

⁺Aus Differenzbildung III - II, bzw. IV - II

Tabelle 1: Umwandlungsenthalpien von Heneicosan und Hexacosan

Umwandlungen: I: Phase s_{II} → Phase s_I

II: Phase s_I → Phase I

III: I + II bis zum Tripelpunkt und

IV: Phase s_{II} → Phase I oberhalb des Tripelpunktes

Die Werte "I" wurden aus der Differenz "III" - "II" bestimmt. Die Lage des Tripelpunktes wurde "---" markiert. Diskussion der Genauigkeit im Text.

Das liegt an der bei Normaldruck bekannten Tatsache, daß die Schmelzpunkte und die Rotationsumwandlungen bei geraden Alkanen wesentlich stärker unterkühlen als bei ungeraden (21). Dieses Verhalten ist unter höheren Drücken ebenfalls zu beobachten.

Die Genauigkeit der in Tabelle 1 angegebenen Meßwerte beträgt nach Abschnitt 3.3. ca. 5%, lediglich die aus dem modifizierten Auswertungsverfahren (nach Abb. 20) durch Differenzbildung gewonnenen Meßwerte weisen teilweise einen höheren Fehler bis zu 7% auf. Diese Werte sind in der Tabelle 1 mit einem (+) gekennzeichnet.

Abbildung 21 zeigt die Umwandlungsenthalpien von Heneicosan. Die Meßwerte der Tabelle 1 sind durch Kreuze (+) dargestellt. Die Punkte (....) kennzeichnen Ausgleichsfunktionen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit die Enthalpiemeßwerte wiedergeben. Die Kreise (o) markieren Meßwerte von Pentadekan nach Nelson, Webb und Dixon (22), die im Vergleich zu den eigenen Werten im Abschnitt 6 diskutiert werden.

Als Ausgleichsfunktion $\Delta H(p)$ wurde jeweils das einfachste Polynom in p gewählt, das den Verlauf der Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen wiedergibt. Mit Hilfe der geglätteten Werte der Ausgleichsfunktionen werden im Abschnitt 5 weitere thermodynamische Daten berechnet.

Für Heneicosan ergeben sich folgende Ausgleichsfunktionen:

(Die Indices I-IV haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1).

$$(4.8) \quad \Delta H_{III}(p) = \Delta H_{IV}(p) = 3,8 \cdot 10^{-6} p^2 + 8,79 \cdot 10^{-3} p + 62,4$$

$$(4.9) \quad \Delta H_{II}(p) = 2,9 \cdot 10^{-7} p^2 + 6,43 \cdot 10^{-3} p + 47,1$$

$$(4.10) \quad \Delta H_I(p) = 3,5 \cdot 10^{-6} p^2 + 2,36 \cdot 10^{-3} p + 15,3$$

Mit p in "bar" erhält man ΔH in " kJ mol^{-1} " mit einem Fehler von 5%.

Als Eichpunkt wurde die Schmelzenthalpie von Heneicosan bei Normaldruck

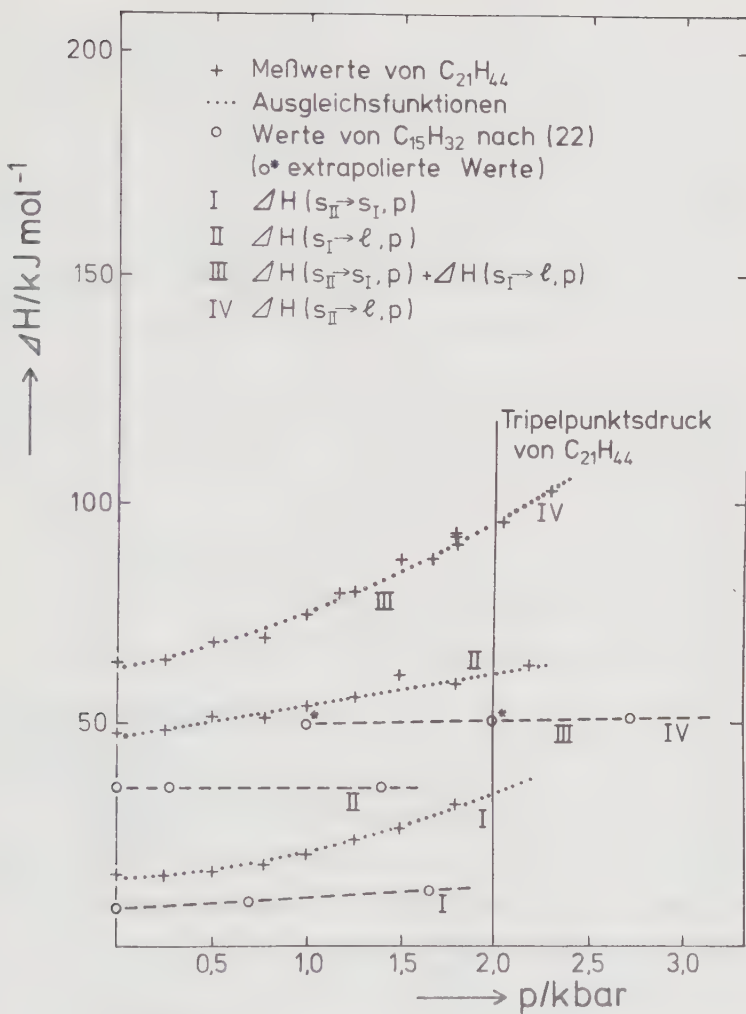


Abb.21

Umwandlungsenthalpien von Heneicosan ($n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$)

$$\Delta H(s_I \rightarrow l, 1) = 47,65 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (20) genommen.}$$

Abbildung 22 zeigt die Umwandlungsenthalpien von Hexacosan. Die Kreuze (+) stellen die Meßwerte der Tabelle 1 dar. Die Punkte (...) bezeichnen Ausgleichsfunktionen analog zu Abbildung 21. Die Kreise (o) markieren Meßwerte von Tetracosan nach Nelson, Webb und Dixon (22), die später diskutiert werden. Bei Hexacosan sind die Enthalpien wesentlich weniger vom Druck abhängig als bei Heneicosan. Daher genügen Geradengleichungen, um die Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen darzustellen.

Für die Umwandlungsenthalpien von Hexacosan ergeben sich folgende Ausgleichsgeraden (Die Indices I-IV) haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1 und Abb. 22):

$$(4.11) \quad \Delta H_I(p) = 2,7 \cdot 10^{-3} p + 34,80$$

$$(4.12) \quad \Delta H_{II}(p) = -1,8 \cdot 10^{-3} p + 59,15$$

$$(4.13) \quad \Delta H_{III}(p) = \Delta H_{IV}(p) = 1,1 \cdot 10^{-3} p + 93,97$$

Setzt man p in "bar" ein, erhält man ΔH in " kJ mol^{-1} " mit einem Fehler von ca. 5% für II, III und IV und etwa 7% für I. Der höhere Fehler der Funktion ΔH_I entspricht dem höheren Meßfehler der Meßpunkte I in Abbildung 22, der bereits oben diskutiert wurde. Als Eichpunkt wurde die Schmelzenthalpie von Hexacosan bei Normaldruck nach (20)

$$\Delta H(s_I \rightarrow l, 1) = 59,44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ genommen.}$$

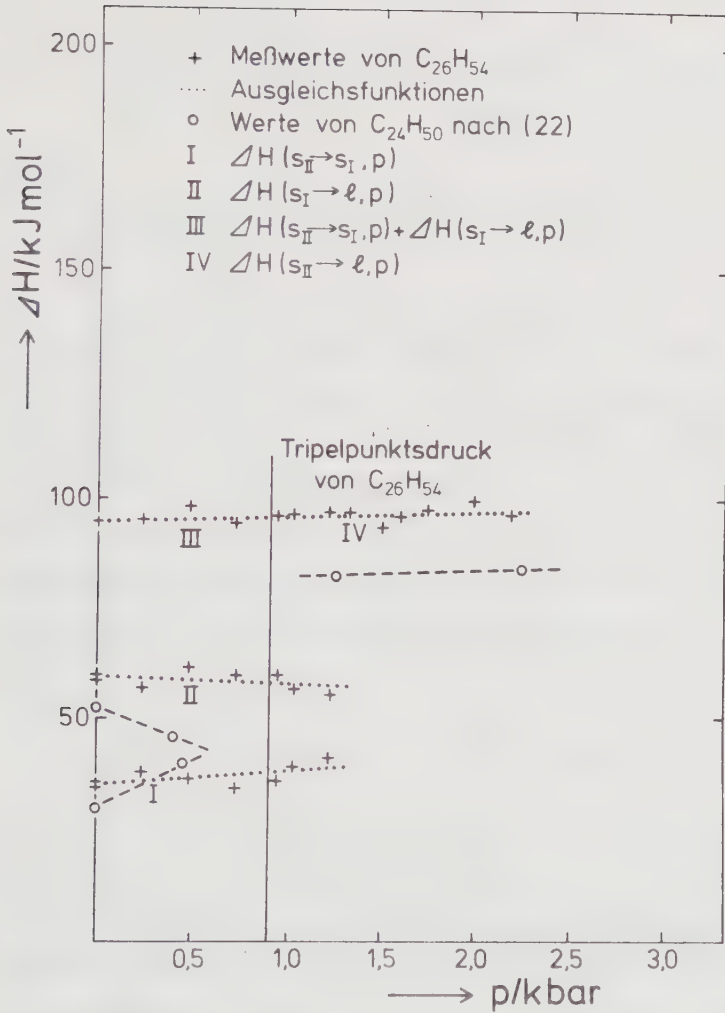


Abb.22

Umwandlungsenthalpien von Hexacosan ($n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$)

5. Berechnung von ΔS , ΔV und ΔC_p aus den Meßwerten

5.1. ΔS und ΔV für die Umwandlungen von Heneicosan und Hexacosan bis 2 250 bar.

Aus den in Abschnitt 4 angegebenen Umwandlungsenthalpien und -temperaturen lassen sich weitere Daten berechnen. Auf der Koexistenzkurve gilt:

$$(5.1) \quad \Delta S_i = \Delta H_i / T_i, \quad i = I, II, IV \text{ (Abschn. 4)}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die molaren Entropieänderungen bei den Umwandlungen von Heneicosan und Hexacosan berechnet. Für die Rechnungen wurden jeweils die in Abschnitt 4 angegebenen Meßwertgleichungen verwendet. Da der Temperaturfehler bei der Verwendung der $T(p)$ -Gleichungen (4.2-7) mit Sicherheit unter 0,7 K liegt und so verhältnismäßig klein ist, wird der Fehler der berechneten Entropiewerte wesentlich durch die Genauigkeit der Enthalpiewerte bestimmt (4.8-13). Daher erhält man für die Entropiewerte einen Fehler von etwa 5%, Lediglich bei der Rotationsumwandlung von Hexacosan ($s_{II} \rightarrow s_I$) muß man mit einem Fehler von 7% rechnen.

Die berechneten Entropiewerte werden zusammen mit den Fehlergrenzen in den Tabellen 2 und 3 bis zum maximalen Druck von 2 250 bar angegeben und in Abbildung 24 im Abschnitt 6 dargestellt und anschließend diskutiert. Sie können innerhalb des angegebenen Fehlers durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

Heneicosan:

$$(5.2) \quad \Delta S_I(p) / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} = 9,39 \cdot 10^{-6} p^2 / \text{bar}^2 + 4,54 \cdot 10^{-3} p / \text{bar} + 50,1 \\ (1 - 2\,000 \text{ bar})$$

$$(5.3) \quad \Delta S_{II}(p)/JK^{-1}mol^{-1} = 1,44 \cdot 10^{-6} p^2/\text{bar}^2 + 8,20 \cdot 10^{-3} p/\text{bar} + 150,7 \\ (1 - 2\,000 \text{ bar})$$

$$(5.4) \quad \Delta S_{IV}(p)/JK^{-1}mol^{-1} = 5,86 \cdot 10^{-2} p/\text{bar} + 155,5 \\ (2\,000 - 2\,250 \text{ bar})$$

Hexacosan:

$$(5.5) \quad \Delta S_I(p)/JK^{-1}mol^{-1} = - 7,78 \cdot 10^{-4} p/\text{bar} + 106,8 \\ (1 - 870 \text{ bar})$$

$$(5.6) \quad \Delta S_{II}(p)/JK^{-1}mol^{-1} = - 1,69 \cdot 10^{-2} p/\text{bar} + 179,0 \\ (1 - 870 \text{ bar})$$

$$(5.7) \quad \Delta S_{IV}(p)/JK^{-1}mol^{-1} = - 1,09 \cdot 10^{-2} p/\text{bar} + 280,6 \\ (870 - 2\,250 \text{ bar})$$

Mit Hilfe der Gleichung von Clausius - Clapeyron lassen sich aus den Umwandlungsenthalpien und den Koexistenzkurven die Volumenänderungen bei den Umwandlungen in Abhängigkeit vom Druck berechnen.

Es gilt:

$$(5.8) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_i^+ = \frac{\Delta H_i}{T_i \Delta V_i} \text{ bzw. } \Delta V_i = \frac{\Delta H_i}{T_i} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i \\ i = I, II, IV \text{ (Abschnitt 4)}$$

Zur Berechnung von ΔV_i werden also die Werte ΔH_i , T_i und $(\partial T/\partial p)_i$ in Abhängigkeit vom Druck p benötigt. Die beiden ersten erhält man direkt aus den Gleichungen (4.2-13) und den letzten durch Differentiation der Gleichungen (4.2-7). Dafür erhält man folgende Gleichungen:

Heneicosan:

$$(5.9) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_I/mK \text{ bar}^{-1} = - 3,90 \cdot 10^{-3} p/\text{bar} + 27,58$$

+) Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Steigungen der $p(T)$ -Koexistenzkurven der Ausdruck $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_i$ benutzt.

$$(5.10) \quad (\partial T / \partial p) / \text{mK bar}^{-1} = -5,08 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 25,57$$

$$(5.11) \quad (\partial T / \partial p) / \text{mK bar}^{-1} = -8,00 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 34,20$$

Hexacosan:

$$(5.12) \quad (\partial T / \partial p) / \text{mK bar}^{-1} = -8,24 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 31,69$$

$$(5.13) \quad (\partial T / \partial p) / \text{mK bar}^{-1} = -13,82 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 29,34$$

$$(5.14) \quad (\partial T / \partial p) / \text{mK bar}^{-1} = -5,58 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 27,81$$

Mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,7$ K errechnet sich für die Gleichungen (5.9-14) ein Fehler von $\pm 4\%$ im günstigsten und $\pm 14\%$ im ungünstigsten Fall. Daher werden die Werte in den Tabellen 2 und 3 mit einem Fehler von 14% angegeben.

Nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung wurden die Volumenänderungen bei den Umwandlungen bis zu einem Druck von 2 250 bar berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 für Heneicosan und 3 für Hexacosan angegeben und werden in Abbildung 25 im Abschnitt 6 dargestellt und anschließend diskutiert.

Da in die Clausius-Clapeyron-Gleichung die Fehler von ΔH , T und $(\partial T / \partial p)$ eingehen, muß bei den Volumenänderungen mit einem maximalen Fehler von 20% gerechnet werden. Im allgemeinen dürfte die Genauigkeit jedoch besser sein. Einen einfachen Test erhält man durch die Bedingung, daß am Tripelpunkt die Summe der Volumenänderungen der Umwandlungen I und II (links in Abb. 18 + 19) gleich der Volumenänderung IV (rechts in Abb. 18 + 19) sein muß:

$$(5.15) \quad \Delta V_I + \Delta V_{II} = \Delta V_{IV}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich für Hexacosan eine Abweichung des Summenwertes vom ΔV_{IV} -Wert von 13% und bei Heneicosan eine solche von lediglich 7,5%.

In Ermangelung genauerer Volumenmessungen an Heneicosan und Hexacosan unter hohen Drücken können die Daten der Tabellen 2 und 3 zu Abschätzungen dienen.

Innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 20% können die ΔV -Werte durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

Heneicosan:

$$(5.16) \quad \Delta V_I / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = +2,59 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 13,1 \\ (1 - 2\,000 \text{ bar})$$

$$(5.17) \quad \Delta V_{II} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -5,91 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 38,6 \\ (1 - 2\,000 \text{ bar})$$

$$(5.18) \quad \Delta V_{IV} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -1,23 \cdot 10^{-2} \text{ p/bar} + 73,6 \\ (2\,000 - 2\,250 \text{ bar})$$

Hexacosan:

$$(5.19) \quad \Delta V_I / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -9,08 \cdot 10^{-3} \text{ p/bar} + 33,9 \\ (1 - 870 \text{ bar})$$

$$(5.20) \quad \Delta V_{II} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -2,82 \cdot 10^{-2} \text{ p/bar} + 52,6 \\ (1 - 870 \text{ bar})$$

$$(5.21) \quad \Delta V_{IV} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -1,67 \cdot 10^{-2} \text{ p/bar} + 76,7 \\ (870 - 2\,250 \text{ bar})$$

$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta H}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{(\partial T / \partial p)}{\text{mK bar}^{-1}}$	$\frac{\Delta V}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$
$S_{II} \rightarrow S_I$ (I)					
1	304,8	15,3	50	28	14
250	311,6	16,1	52	27	14
500	318,1	17,4	55	26	14
750	324,4	19,0	59	25	14
1000	330,5	21,2	64	24	15
1250	336,2	23,7	71	23	16
1500	341,8	26,7	78	22	17
1750	347,1	30,1	87	21	18
2000	352,2	34,0	96	20	19
$S_I \rightarrow 1$ (II)					
1	312,6	47	150	26	39
250	318,9	48	153	24	37
500	324,8	50	155	23	36
750	330,4	52	158	22	34
1000	335,6	54	160	20	33
1250	340,6	56	163	19	31
1500	345,3	57	166	18	30
1750	349,6	59	170	17	28
2000	353,6	61	173	15	26
$S_{II} \rightarrow 1$ (IV)					
2000	353,7	95	269	18	49
2250	358,0	101	283	16	46
Fehlergrenzen					
	$\pm 0,7 \text{ K}$	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$	$\pm 14\%$	$\pm 20\%$

Tabelle 2 Daten der Umwandlungen von Heneicosan bis 2 250 bar

$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta H}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$	$\frac{(\partial T/\partial p)}{\text{mK bar}^{-1}}$	$\frac{\Delta V}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}}$
$S_{II} \rightarrow S_I$		(I)			
1	325,4	35 ⁺⁾	107 ⁺⁾	32	34
250	333,0	35	107	30	32
500	340,2	36	106	28	29
750	346,8	37	106	26	27
872	349,9	37	106	25	26
$S_I \rightarrow l$		(II)			
1	329,6	59	179	29	53
250	336,4	59	175	26	45
500	342,5	58	170	22	38
750	347,6	58	166	19	32
872	349,9	58	165	17	28
$S_{II} \rightarrow l$		(IV)			
872	349,4	95	272	23	62
1000	352,3	95	270	22	60
1250	357,7	95	267	21	56
1500	362,7	96	264	19	51
1750	367,4	96	261	18	47
2000	371,8	96	259	17	43
2250	375,7	96	257	15	39
Fehlergrenzen					
	$\pm 0,7 \text{ K}$	$\pm 5\%^{+)}$	$\pm 5\%^{+)}$	$\pm 14\%$	$\pm 20\%$

⁺⁾ Siehe Text, Ausnahme: für $S_{II} \rightarrow S_I \pm 7\%$

Tabelle 3 Daten der Umwandlungen von Hexacosan bis 2 250 bar

5.2. Berechnung von ΔC_p von Hexacosan bei Normaldruck

Bei den Messungen der Enthalpien tritt infolge der Änderung der Wärmekapazität während einer Umwandlung ein Sprung in der Nulllinie auf. Die Größe des Sprunges ist ein Maß für diese Änderung. Die hier beschriebene DSC-Anlage ist jedoch nicht genau genug, um eine Bestimmung von ΔC_p aus diesem Sprung in der Nulllinie unter Druck zu ermöglichen. Daher wurde versucht, die Änderung der Wärmekapazität ΔC_p abzuschätzen.

Für die Änderung der Enthalpie gilt:

$$(5.22) \quad dH^\alpha = (\partial H^\alpha / \partial T)_p dT + (\partial H^\alpha / \partial p)_T dp, \quad \alpha = s_I, s_{II}, l,$$

mit

$$(5.23) \quad (\partial H^\alpha / \partial T)_p = C_p^\alpha \quad \text{und} \quad (\partial H^\alpha / \partial p)_T = V^\alpha - T(\partial V^\alpha / \partial T)_p$$

ergibt sich daraus:

$$(5.24) \quad (\partial H^\alpha / \partial p)_{\text{koex}} = C_p^\alpha (\partial T / \partial p)_{\text{koex}} + V^\alpha - T(\partial V^\alpha / \partial T)_p$$

und für eine Umwandlung k zwischen zwei Phasen α :

$$(5.25) \quad (\partial \Delta H_k / \partial p)_{\text{koex}} = \Delta C_{pk} (\partial T / \partial p)_{\text{koex}, k} + \Delta V_k - T_k (\partial \Delta V_k / \partial T)_p$$

$$k = I \rightleftharpoons s_{II} \rightarrow s_I, \quad II \rightleftharpoons s_I \rightarrow l, \quad IV \rightleftharpoons s_{II} \rightarrow l$$

Zwei der in Gleichung (5.25) vorkommenden Größen können aus den Meßwerten des Hexacosans bestimmt werden:

$(\partial T / \partial p)_k$ wird aus den Gleichungen (5.12-14) berechnet,

für $(\partial \Delta H_k / \partial p)_k$ ergeben sich durch Differentiation der Gleichungen

(4.11-13) nach p folgende Werte, die im untersuchten Druckbereich konstant sind:

$$(5.26) \quad (\partial \Delta H_I / \partial p) = (2,7 \pm 3,7) \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

$$(5.27) \quad (\partial \Delta H_{II} / \partial p) = (-1,8 \pm 5,0) \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

$$(5.28) \quad (\partial \Delta H_{IV} / \partial p) = (1,1 \pm 8,0) \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

Die jeweils als zweite Zahl angegebene maximale Fehlergrenze wurde aus den Fehlerangaben der Gleichungen (4.11-13) berechnet. Die Größenordnung der Werte und der maximal mögliche Fehler werden zur Abschätzung von ΔC_p benötigt.

Zur Auswertung von Gleichung (5.25) werden außerdem die Molvolumina in Abhängigkeit von der Temperatur benötigt. Dazu liegen bisher lediglich für Hexacosan bei Normaldruck Meßwerte von Templin (23) vor, die in Abbildung 23 aufgetragen sind. Aus den Meßwerten wurden folgende Ausgleichsgeraden für die spezifischen Volumina in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck berechnet:

$$(5.29) \quad V^l / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 1,2167 \cdot 10^{-3} T / ^\circ\text{C} + 1,21144 \pm 4,2 \cdot 10^{-4}$$

$$(5.30) \quad V^{s_{II}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 2,7490 \cdot 10^{-3} T / ^\circ\text{C} + 1,00284 \pm 4,3 \cdot 10^{-4}$$

Für $V^{s_{II}}$ erhielt Templin Meßpunkte, die auf zwei verschiedenen Ausgleichsgeraden liegen. Die obere Gerade der Phase $s_{II}(a)$ wurde an der Probe gemessen, bevor ein Phasenübergang stattfand. Nachdem anschließend die Phasenübergänge gemessen waren, kühlte Templin die Probe wieder ab und erhielt bei erneuter Volumenbestimmung der Phase s_{II} die Meßwerte auf der unteren Geraden (b).

$$(5.31) \quad V^{s_{II}a} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 6,695 \cdot 10^{-4} T / ^\circ\text{C} + 1,04182 \pm 6,2 \cdot 10^{-4}$$

$$(5.32) \quad V^{s_{II}b} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1} = 6,64 \cdot 10^{-4} T / ^\circ\text{C} + 1,0402 \pm 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen der Meßpunkte von der jeweiligen Geraden. Die Volumina und die Steigungen der beiden unteren Geraden a und b unterscheiden sich nur sehr wenig. In der folgenden Abschätzung sind andere Fehler wesentlich größer, daher wurden die Werte der etwas ungenaueren Gerade b nicht weiter berücksichtigt. Die Ausgleichsgeraden werden ebenfalls in Abb. 23 dargestellt.

Aus den Gleichungen (5.29-31) wurden die Koeffizienten $(\partial V^\alpha / \partial T)_p$ von Hexacosan bei Normaldruck durch Differentiation der Gleichungen nach der Temperatur bestimmt:

$$(5.33) \quad (\partial V^I / \partial T)_p = (1,2167 \cdot 10^{-3} \pm 2,1 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(5.34) \quad (\partial V^{SI} / \partial T)_p = (2,749 \cdot 10^{-3} \pm 2,2 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(5.35) \quad (\partial V^{SII} / \partial T)_p = (6,695 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Aus den Standardabweichungen der Gleichungen (5.29-31) wurden die maximal möglichen Schwankungen der Steigungen als Fehlerbreite der Werte (5.33-35) berechnet.

Damit liegen bei Normaldruck alle Werte für die Berechnung von ΔC_p für die Umwandlungen des Hexacosans vor. Die Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet. Daraus berechnet sich ΔC_p nach

$$(5.36) \quad \Delta C_{pk} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{koex}} \left\{ \left(\frac{\partial \Delta H_k}{\partial p} \right)_{\text{koex}} - \Delta V_k + T_k \left(\frac{\partial \Delta V_k}{\partial T} \right)_p \right\}$$

$$k = \text{I, II}$$

zu:

$$(5.37) \quad \Delta C_p^{SI \rightarrow SII} = (2,1 \pm 0,9) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = (790 \pm 330) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(5.38) \quad \Delta C_p^{SI \rightarrow I} = -(2,3 \pm 1,5) \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = -(840 \pm 550) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bei der Berechnung zeigte es sich, daß die entscheidende Größe in Gleichung (5.36) $T_k (\partial \Delta V_k / \partial T)_p$ ist. Alle anderen Größen in der geschweiften Klammer sind etwa eine Größenordnung kleiner.

Daher geht ins Ergebnis entscheidend der Fehler der thermischen Volumenausdehnung ein. Vergleichbar wirkt sich nur der Fehler von $(\partial T / \partial p)_{\text{koex}}$ aus. Die anderen Fehler zusammen bewirken maximal eine Änderung des Ergebnisses von 20-30%. Daraus folgt, daß wegen der nur sehr schwierig zu bestimmenden Steigungen zwar kein genauer Zahlenwert für die Änderung

der Wärmekapazität bei den Umwandlungen angegeben werden kann, aber das Vorzeichen und die Größenordnung trotzdem eindeutig zu bestimmen sind. Für den Fest-Fest-Übergang ergibt sich eine Zunahme der Wärmekapazität in der Rotatorphase (s_I). Aus dem negativen Vorzeichen beim Übergang von s_I nach l , also beim Schmelzen von Hexacosan bei Normaldruck folgt der Schluß, daß die Wärmekapazität in der festen Rotatorphase sogar deutlich höher als in der Schmelze (l) ist. Dieser ungewöhnliche Effekt wird im Abschnitt 6 diskutiert.

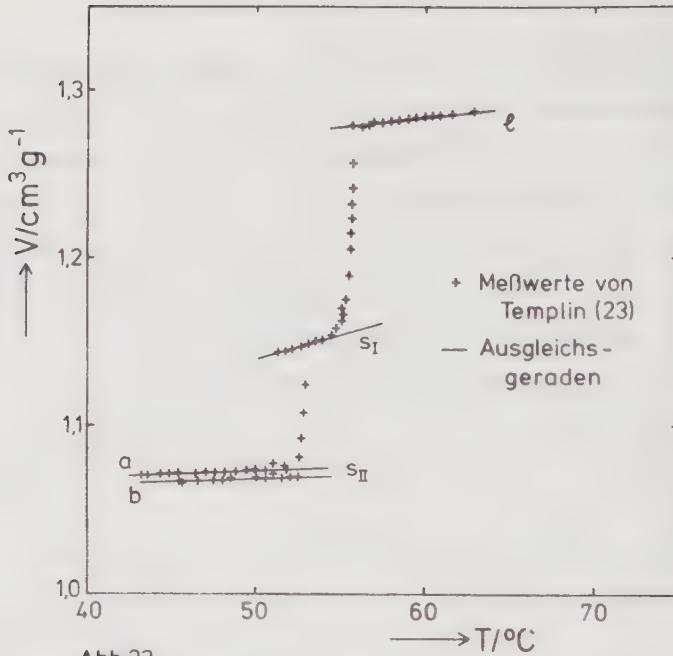


Abb.23

Volumenausdehnung von Hexacosan

Größe	Dimension	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$
$(\frac{\partial \Delta H}{\partial p})_{\text{koex}}$	$\text{Jg}^{-1}\text{bar}^{-1} \cdot 10^3$	$7,4 \pm 10$	$- 4,9 \pm 13,6$
$(\frac{\partial T}{\partial p})_{\text{koex}}$	$\text{K bar}^{-1} \cdot 10^3$	$31,7 \pm 4,4$	$29,3 \pm 4,1$
$\Delta V_{1\text{bar}}$	$\text{Jg}^{-1}\text{bar}^{-1} \cdot 10^3$	$7,8 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$
$(\frac{\partial \Delta V}{\partial T})_{p=1}$	$\text{Jg}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 10^5$	$20,8 \pm 4,0$	$-15,3 \pm 4,3$
T	K	$325,4 \pm 0,7$	$329,6 \pm 0,7$

Tabelle 4 Werte zur Berechnung von ΔC_p von Hexacosan

6. Diskussion der Ergebnisse

In den vorigen Abschnitten wurden als Meßwerte Umwandlungsenthalpien von Heneicosan und Hexacosan (Abschnitt 4) und die daraus berechneten Entropieänderungen ΔS und Volumenänderungen ΔV der Alkane bis zu Drücken von 2 250 bar (Abschnitt 5) angegeben. Anschließend wurde die Änderung der Wärmekapazität bei den Umwandlungen von Hexacosan bei Normaldruck berechnet.

Für keinen dieser Werte waren Vergleichsdaten zu finden. Doch es gibt vereinzelt Messungen an Alkanen, die ein ähnliches Verhalten wie Hexacosan und Heneicosan zeigen, sodaß wenigstens ein qualitativer Vergleich möglich ist.

6.1. ΔH , ΔS und ΔV von Heneicosan und Hexacosan im Vergleich zu Messungen von Nelson et.al. (22)

Nelson, Webb und Dixon (22) haben aus ΔV -Messungen die Umwandlungsenthalpien, -energien und -entropien für die n-Alkane $C_9, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{18}$ und C_{24} bestimmt. Zum Vergleich mit den gemessenen Daten von C_{21} und C_{26} können nur Alkane herangezogen werden, die jeweils in denselben Gitterformen kristallisieren, da sonst die typischen Unterschiede in den Daten von Alkanen verschiedener Gitterstrukturen (bei gerad- und ungeradzahligen Alkanen als "odd-even"-Effekt bekannt) die Vergleichsmöglichkeiten zu stark beeinträchtigen.

Vergleichbar mit Heneicosan sind alle ungeradzahligen Alkane von C_9 bis C_{39} (15, 20, 25, 26), da sie wie C_{21} eine hexagonale α_H -Phase und eine orthorombische (β_0) Tieftemperaturphase aufweisen. Bei den geradzahligen n-Alkanen C_{22} und C_{24} ist die Tieftemperaturphase triklin (β_T), von C_{26} bis C_{38} monoklin (β_M). Auch bei diesen geradzahligen Alkanen tritt die

hexagonale α_H -Phase auf, Direkt vergleichbar mit C_{26} sind also nur die n-Alkane C_{28} - C_{38} , mit Einschränkungen wegen des ebenfalls noch sehr ähnlichen Verhaltens auch noch die n-Alkane C_{22} und C_{24} .

Die Messungen an Heneicosan wurden daher mit den Daten von C_{15} nach Nelson et.al. (22) verglichen, weil Pentadekan die Gitterstrukturen von C_{21} aufweist und im Molekulargewicht aller bisher untersuchten ungeraden n-Alkane dem des Heneicosan am nächsten liegt,

In Abbildung 21 sind die Umwandlungsenthalpien von C_{21} und C_{15} aufgetragen. Dabei ergeben sich folgende qualitative Übereinstimmungen: ΔH nimmt bei allen Umwandlungen mit dem Druck zu; dabei ist die Zunahme bei der Rotationsumwandlung (I) deutlich höher als beim Schmelzen (II,IV). Die niedrigen molaren ΔH -Werte von Pentadekan sind durch die niedrigere Molmasse zu erklären.

Andererseits verlaufen die $\Delta H(p)$ -Kurven von C_{15} flacher als die von C_{21} . Das kann daran liegen, daß C_{15} und C_{21} nicht direkt benachbart liegen. Einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor dürfte aber auch die Fehlerbreite der Meßwerte darstellen. Sie beträgt bei C_{21} etwa 5%, liegt aber bei C_{15} sicher höher, da Nelson et.al. ihre Werte aus ΔV -Messungen über die Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnete. Dabei geht der relativ große Fehler von $(\partial p/\partial T)_{\text{koex}}$ ein. Außerdem liegen nur sehr wenig Meßpunkte von Nelson et.al. im betrachteten Druckbereich vor. (Für die Umwandlung IV mußten sogar Werte von Messungen bei höheren Drücken zum Vergleich in den hier untersuchten Druckbereich extrapoliert werden). Bei solchen Fehlergrenzen (siehe z.B. Gl. 5.26-28) sind nur grobe, qualitative Diskussionen des Verhaltens der Steigungen möglich.

Bei kleinen Steigungen der $\Delta H(p)$ -Kurven können die Werte von $\Delta S = \Delta H/T$ mit steigendem Druck bereits fallen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß bei C_{15} (22) bei den Umwandlungen II und IV eine geringe Abnahme der ΔS -Werte mit dem Druck gefunden wurde. Selbst eine Zunahme könnte aber noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Lediglich bei der Rotationsumwandlung (I) von C_{15} zeigt sich eine Zunahme der Werte mit dem Druck. Dagegen wurde in dieser Arbeit eine Zunahme von ΔS mit dem Druck bei allen Umwandlungen von Heneicosan festgestellt. Die ΔS -Werte sind in Abbildung 24 dargestellt.

Ähnlich lassen sich die Meßwerte von Hexacosan (C_{26}) mit denen des Tetracosans (C_{24}) von Nelson et.al. (22) vergleichen. Diese Substanzen sind zwar direkt benachbart, weisen aber in der Phase s_{II} eine unterschiedliche Kristallstruktur auf. Doch dürfte sich dieser Unterschied weniger auswirken als der zu den benachbarten ungeradzahigen n-Alkanen.

Alle Meßwerte des Hexacosans liegen wegen der höheren Molmasse höher als die des Tetracosans und natürlich bedeutend höher als die der vorher diskutierten niedrigeren ungeradzahigen Alkane.

Die ΔH -Werte von C_{26} und C_{24} sind in Abschnitt 4 in Abbildung 22 aufgetragen. Dabei ergibt sich qualitativ ein gleiches Verhalten für die beiden Substanzen: Während die Enthalpieänderungen der Umwandlungen I und IV mit dem Druck steigen, fällt die der Rotationsumwandlung (I). Die Unterschiede in den Steigungen der $\Delta H(p)$ -Kurven lassen sich einmal durch die unterschiedlichen Gitter der s_{II} -Phase aber auch durch die Fehlerbreite der Meßwerte analog zum Vergleich $C_{15} - C_{21}$ qualitativ erklären.

Ein gleiches qualitatives Verhalten innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich auch für die in Abbildung 24 aufgetragenen ΔS -Werte von Hexacosan und

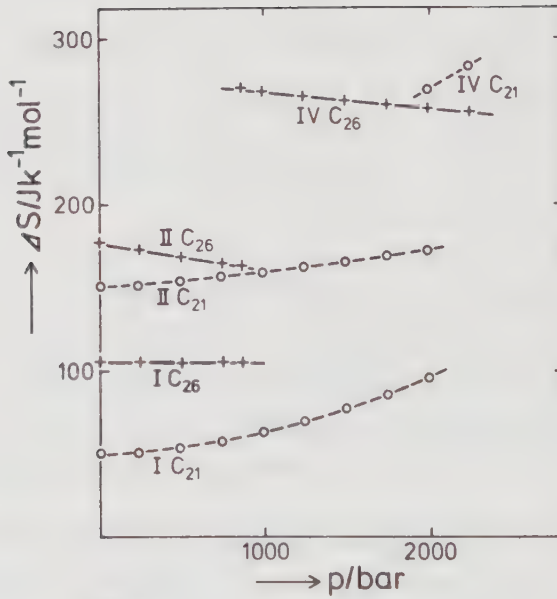


Abb.24

Entropieänderungen der Umwandlungen
von Heneicosan und Hexacosan bis
2250 bar

die von Nelson et.al. bestimmten Werte von Tetracosan. Dabei sind die Werte von Hexacosan weniger vom Druck abhängig als die von Heneicosan.

Die ΔV -Werte dieser Arbeit wurden nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet und weisen daher recht große Fehler auf. Sie sind in Abbildung 23 in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Hier sind die von Nelson et.al. gemessenen Werte sicher genauer. Für die Umwandlungen II und IV wurde sowohl von Nelson et.al. für C_{15} und C_{24} als auch in dieser Arbeit für C_{21} und C_{26} eine deutliche Abnahme der ΔV -Werte mit dem Druck festgestellt. Anders verhält es sich mit der Rotationsumwandlung (I). Hier fanden Nelson et.al. für C_{15} einen leichten Anstieg von ΔV , der auch in dieser Arbeit bei C_{21} selbst mit einer Fehlerbreite von 20% festzustellen ist. Bei C_{24} fanden Nelson et.al. ebenfalls eine deutliche Zunahme von ΔV mit dem Druck, während die Werte von C_{26} aus dieser Arbeit fallen. Sie bleiben dabei aber innerhalb der Fehlergrenze von 20%. Berücksichtigt man den von Templin (23) bei Normaldruck bestimmten Wert $\Delta V_I = 28,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, der etwa 16% unterhalb des in Abbildung 23 eingezeichneten Wertes bei 1 bar liegt, ist auch für C_{26} zumindest ein waagerechter Verlauf von $\Delta V(p)_I$ möglich. Auf jeden Fall ist die Abnahme des Volumens bei der Rotationsumwandlung (I) mit dem Druck auch bei Hexacosan wesentlich geringer als bei den anderen Umwandlungen.

Bei der Rotationsumwandlung findet also unter Druck eine relativ zum Molvolumen der anderen Phasen noch größere Volumenzunahme der Rotationsphase s_I statt als bei Normaldruck.

Diese Ergebnisse sind nur dadurch zu erklären, daß die Volumenabnahme mit dem Druck der Rotationsphase (s_I) bezogen auf die entsprechenden Volumenabnahmen der anderen Phasen deutlich geringer ist. Es finden also in dieser Phase im Festkörper Bewegungen statt, die ein wesentlich

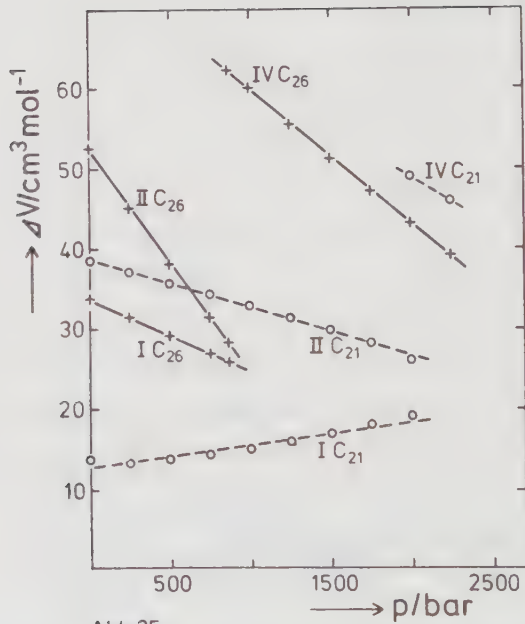


Abb.25

Volumenänderung der Umwandlungen
von Heneicosan und Hexacosan bis
2250 bar

weiteres Gitter als das der β -Phasen (s_{II}) benötigen (27-29), und es ist sicher, daß Bewegungen dieser Art auch bei hohen Drücken auftreten.

Überraschend ist die unterschiedliche, teilweise sogar entgegengesetzte Druckabhängigkeit der ΔH -Werte und damit auch der ΔS -Werte, die sich beim Vergleich zwischen Heneicosan und Hexacosan ergibt. Sie ist möglicherweise zurückzuführen auf das als "odd-even-Effekt" bekannte unterschiedliche Verhalten zwischen ungeradzahligen und geradzahligen n-Alkanen, das auf den unterschiedlichen Gitterstrukturen dieser Alkane beruht.

Ob hier ein allgemeines Verhalten vorliegt, kann mit den Messungen der vorliegenden Arbeit noch nicht entschieden werden. Hier sind weitere Untersuchungen an n-Alkanen zur Klärung dieses Phänomens notwendig. Insbesondere liegen bisher nur in einem Fall (22) Literaturdaten vor, die allerdings recht ungenau sind.

6.2. ΔC_p von Hexacosan im Vergleich zu Daten von Messerly, Guthrie, Todd und Finke (24)

Im Abschnitt 5 wurde für die Rotationsphase von Hexacosan (s_I) eine höhere Wärmekapazität C_p postuliert, als für die Flüssigkeit (l). Danach hat die α_H -Phase eine außergewöhnlich hohe Wärmekapazität. Vergleichbare Messungen an geraden Alkanen sind nicht bekannt, doch es gibt von Messerly et.al. (24) Messungen der Wärmekapazitäten C_G beim Sättigungsdruck an den ungeraden Alkanen C_9 - C_{17} , die auch die Rotationsphase erfassen. Abbildung 26 zeigt die Wärmekapazität C_G von Heptadekan nach (24). C_G wurde in einem adiabatischen Kalorimeter beim Sättigungsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Kreuze (+) stellen die Meßwerte von Messerly et.al. dar. Dabei wurde eine Korrektur bezüglich des auf den Verunreinigungen beruhenden Vorschlommens bereits vorgenommen. Die Verunreinigungen wurden nach dem Verfahren von Rossini bestimmt. Der Unterschied zwischen C_G und C_p ist bei Normaldruck für Hexacosan zu vernachlässigen.

Messerly et.al. fanden bei allen α_H -Phasen (s_I) Werte der Wärmekapazitäten, die entweder in der Größenordnung derjenigen der Flüssigkeit (C_9, C_{11}) oder deutlich darüber lagen (C_{13}, C_{15}, C_{17}). Dabei nimmt der Betrag $\Delta C_{CII} = |C_G^I - C_G^{sI}|$ mit der Zahl der C-Atome überproportional zu. In qualitativer Übereinstimmung mit diesem Ergebnis stehen die für Hexacosan berechneten ΔC_p -Werte bei Normaldruck.

Für diesen Effekt sprechen auch Messungen von Beljakov et.al. (30),

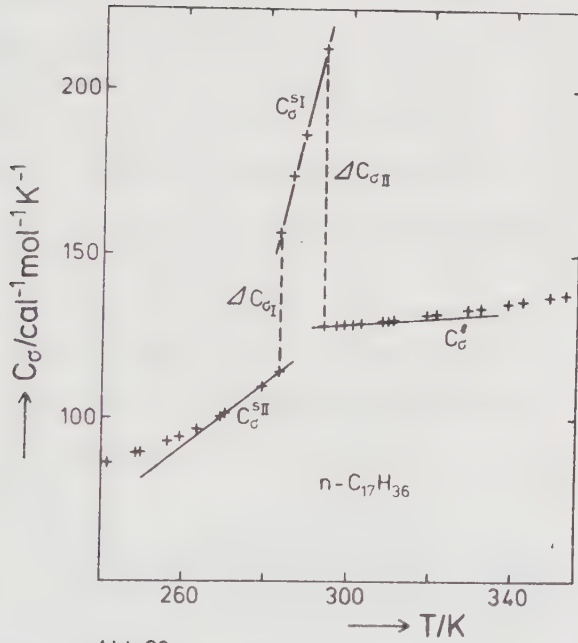


Abb. 26

Wärmekapazität von
Heptadekan nach (24)

bei denen dasselbe Verhalten für C_{19} , C_{21} , C_{23} , C_{22} und C_{24} behauptet wird. Allerdings wurden offensichtlich verunreinigte Substanzen verwandt (die Umwandlungstemperaturen sind zu niedrig angegeben). Außerdem wurden die Umwandlungsenthalpien bei den Messungen nicht beachtet. Daher wurden diese Meßergebnisse nicht zum Vergleich herangezogen. Ein von Ubbelohde (31) insbesondere für Alkane beschriebenes Vorschmelzen über einen größeren Temperaturbereich ist wohl hauptsächlich auf Materialverunreinigungen zurückzuführen, die in der vorliegenden Arbeit und in (24) keine wesentliche Rolle spielen. Außerdem lassen die Meßergebnisse von Messerly et.al. (24) eine sorgfältige Korrektur der Werte bezüglich des (verhältnismäßig geringen) Vorschmelzens erkennen, sodaß die hohe spezifische Wärme der Rotationsphase sicher nicht durch ein besonders starkes Vorschmelzen erklärt werden kann.

In neuerer Zeit beschrieben Strobl et.al. (27-29) auf Grund von Röntgenuntersuchungen und Kernresonanzmessungen von Tritriacontan bei Normaldruck verschiedene Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle im Festkörper, die die Erscheinungen der Rotationsumwandlungen erklären können. Sicher muß man diese oder ähnliche Bewegungen für die hohen Wärmekapazitäten in den Rotationsphasen verantwortlich machen. Es ist zu erwarten, daß diese Bewegungen und damit auch die hohen Wärmekapazitäten ebenfalls unter höheren Drücken existieren. Ein Indiz für diese Vermutung ist die im Abschnitt 6.1 diskutierte beträchtliche Gitteraufweitung in der Rotationsphase der n-Alkane, die auch unter hohen Drücken auftritt und bis hin zum Tripelpunkt nachgewiesen wurde.

Literaturverzeichnis

- (1) A. Würflinger, Dissertation, Bochum 1972
- (2) A. Würflinger u. G.M. Schneider; Ber. Bunsenges.
Phys.Chem. 77, 121 (1973)
- (3) E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin, N. Brenner;
Anal.Chem. 36, 1233 (1964)
- (4) M. Kamphausen; Rev. Sci. Instrum. 46, 668 (1975)
- (5) I. Szabó, Höhere technische Mechanik; Berlin-Göttingen-
Heidelberg, Springer 1964
- (6) L.E. Brownell, E.H. Young: Process Equipment Design,
Vessel Design; New York, J. Wiley and Sons 1959
- (7) H.H. Buchter: Apparate und Armaturen der chemischen
Hochdrucktechnik; Berlin-Heidelberg-New York,
Springer 1967
- (8) J.H. Faupel: Yield and Bursting Characteristics of
Heavy Wall Cylinders; ASME-Paper No. 55, PET 1, Januar 1955
- (9) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 36: Gallium;
Weinheim-Berlin, Verlag Chemie 1936
- (10) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 37: Indium;
Weinheim-Berlin, Verlag Chemie 1936
- (11) C.M. Knobler, W.I. Honeywell and C.J. Pings; Rev.Sci.Instrum.
34, 1437 (1963)
- (12) T.W. Richards, S. Boyer; J.Am.Chem.Soc. 43, 292 (1921)
- (13) P.W. Bridgman; Phys. Rev. (2) 48, 901 (1935)
- (14) E. Pella, M. Nebuloni; J. Thermal.Anal. 3, 229 (1971)
- (15) W.R. Turner; Ind. Eng.Chem. Prod.Res. Develop. 10, 238 (1971)
- (16) B. Koppitz; Diplomarbeit, Bochum 1973
- (17) E. Grüneisen; Ann.Physik 40, 543 (1941)

- (18) F.P. Bundy; J.appl.phys. 23, 483 (1960)
- (19) W.P. Brennan, B. Miller, J.C. Whitwell; I + EC
Fundamentals 8, 314 (1969)
- (20) M.G. Broadhurst; J.Res. Nat.Bur.Stand. A66(3), 241 (1962)
- (21) R.C. Price, S.G. Perry; Chemistry and Industry 8, 744 (1968)
- (22) R.R. Nelson, W. Webb, J.A. Dixon; J. Chem. Phys. 33, 1756 (1960)
- (23) P.R. Templin; Ind.Eng.Chem. 48, 154 (1956)
- (24) J.F. Messerly, G.B. Guthrie, S.S. Todd, H.L. Finke;
J.Chem. Eng. Data 12, 338 (1967)
- (25) A. Müller; Proc. Roy.Soc. A127, 417 (1930); 138, 514 (1932);
178, 227 (1941)
- (26) R. Stockhuyzen, C.W.F.T. Pistorius; J. Appl.Chem. 20, 1 (1970)
- (27) G. Strobl, B. Even, E.W. Fischer, W. Piesczek; J.Chem.Phys.
61, 5257 (1974)
- (28) W. Piesczek, G. Strobl, K. Malzahn; Acta Crystallographica
B30, 1278 (1974)
- (29) B. Even, E.W. Fischer, W. Piesczek, G. Strobl; J.Chem.Phys.
61, 5265 (1974)
- (30) B.K. Beljakov, W.N. Suvorov; Primen. Ul'traakust. Issled.
Vescestva 25, 269 (1971) from Ref.Zh.Kim. 1972
Abstr. No. 12B 730
- (31) A.R. Ubbelohde; Melting and Crystal Structure; Oxford,
Clarendon Press 1965
- (32) M.R. Barr, B.A. Dunell, R.F. Grant; Can. J. Chem. 41, 1188 (1963)
- (33) E.R. Andrew; J.Chem.Phys. 18, 607 (1950)
- (34) H.G. Olf, A. Peterlin; J.Polym.Sci. A2(8), 791 (1970)
- (35) A.A. Schaerer, C.M. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner;
J.Am.Chem.Soc. 77, 2017 (1955)

- (36) C.M.L. Atkinson, M.J. Richardson; Trans.Far.Soc. 65, 1749 (1969)
- (37) J.R. Nielson, C.E. Hathaway; J.Mol.Spectry.. 10, 366 (1963)
- (38) R.G. Snyder; J.Chem.Phys. 47(4), 1316 (1967)
- (39) J.D. Hoffman; J.Chem.Phys. 20, 541 (1952)
- (40) D.W. McClure; J.Chem.Phys. 49(4), 1830 (1968)
- (41) S. Blasenbrey, W. Pechold; Rheologica Acta 6(2), 174 (1967)
- (42) J.D. Hoffman, B.F. Becker; J.Phys.Chem. 57, 520 (1953)
- (43) P.W. Bridgman; Proc.Am.Acad.Arts.Sci. 77, 129 (1949)
- (44) A.K. Doolittle; J.Chem.Eng.Data 9(2), 275 (1964)
- (45) D.W. Brazier, G.R. Freeman; Can.J.Chem. 47, 893 (1969)
- (46) C. Josefiak, Diplomarbeit, Bochum 1974
- (47) T.F. Smith, N.E. Phillips in: Les Proprieties Physiques des Solides sous Pression, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1970, p. 191
- (48) B.v. Eynsbergen, J.J.M. Beenacker; Physica 39, 499 (1968)
- (49) J.P. Bastide, C. Loriers-Susse; Vortrag gehalten auf der IV Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier 1975, France
- (50) J. Nölting, Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 80, 12 (1976)
- (51) J.C. Petit, L. Ter Minassian; J.Chem.Thermodynamics 6, 1139 (1974)
- (52) P. Barberi, J.T. Senevat; Vortrag gehalten auf der Frühjahrstagung 1974 der AFCAT in Rennes/Frankreich
- (53) P. Barberi, Revue Générale de Thermique, 11, 124 (1972)
- (54) C.F. Jenkin, D.R. Pye; Phil.Trans. 215, 353 (1915)
- (55) E.B. Amitin, Yu. A. Kovalevskaya, E.G. Lebedeva, I.E. Paukov; High Temperatures-High Pressures 7, 269 (1975)
- (56) L.N. Dzhavadov; High Temperatures-High Pressures 7, 49 (1975)

Verzeichnis der Abbildungen

1	Blockdiagramm des Hochdruck-Kalorimeters	4
2	Hauptautoklav	6
3	Loser Flansch	9
4	Hochdruck-DSC-Meßkopf	11
5	Hilfsautoklav und Durchführung	15
6	Prinzipschaltbild der Druckmeßeinrichtung	18
7	Rechenverstärker	19
8	Blockschaltbild des DSC-Ib-Reglers	22
9	Blockdiagramm des Temperatur-Kontrollgerätes	25
10	Hochdruck-DSC-Meßzelle	29
11	Gießform für DSC-Hochdruckmeßzellen	31
12	Schmelztemperaturen von Gallium bis 2 200 bar	33
13	Auswertung eines idealen DSC-Peaks	35
14	Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei gekrümmter Flanke des Peaks	37
15	Schmelzenthalpien von Gallium bis 2 200 bar	41
16	Bestimmung der Nulllinie eines Peaks	44
17	DSC-Peaks von Heneicosan bei Drücken bis zu 2 kbar	47
18	Phasendiagramm von Heneicosan	48
19	Phasendiagramm von Hexacosan	51
20	Auswertung von Peaks in der Nähe des Tripelpunktes	53
21	Umwandlungsenthalpien von Heneicosan	57
22	Umwandlungsenthalpien von Hexacosan	59

23	Volumenausdehnung von Hexacosan	70
24	Entropieänderungen der Umwandlungen von Heneicosan und Hexacosan bis 2 250 bar	74
25	Volumenänderungen der Umwandlungen von Heneicosan und Hexacosan bis 2 250 bar	76
26	Wärmekapazität von Heptadekan nach (24)	79

<u>Verzeichnis der Tabellen</u>	Seite
1 Umwandlungsenthalpien von Heneicosan und Hexacosan	55
2 Daten der Umwandlungen von Heneicosan bis 2 250 bar	64
3 Daten der Umwandlungen von Hexacosan bis 2 250 bar	65
4 Werte zur Berechnung von ΔC_p von Hexacosan	70

Verzeichnis der Lieferfirmen

- 1 Aminco, Maryland, USA
- 2 Balzers, Liechtenstein
- 3 Burster, Gernsbach, Deutschland
- 4 Haake, Berlin, Karlsruhe, Deutschland
- 5 Heise, Newton, Connecticut, USA
- 6 Keithley, München, Deutschland
- 7 Lachat, Mequon, Wisconsin, USA
- 8 Linseis Meßgeräte GmbH, Selb, Deutschland
- 9 Messer Griesheim, Düsseldorf, Deutschland
- 10 MGW Lauda, Lauda, Deutschland
- 11 Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, USA
- 12 Roth, Karlsruhe, Deutschland
- 13 Ruhstrat, Lengler, Deutschland

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider
danke ich herzlich für die interessante
Aufgabenstellung sowie für die Rat-
schläge und Diskussionen, durch die
meine Arbeit sehr gefördert wurde.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg
danke ich für die Übernahme des
Korreferates und manche Hinweise.

Ferner danke ich allen Instituts-
angehörigen und den Angehörigen der
Zentralen Werkstätten, die mir beim
Aufbau der Anlagen und der Durch-
führung der Experimente geholfen haben.

Lebenslauf

Name: Meinhard Kamphausen

Geboren: 21.8.1943 in Lübbecke/Westf.

Eltern: Johann Ludwig Kamphausen
Ilse Kamphausen

Volksschule: 1950 - 1954 in Wattenscheid

Gymnasium: 1954 - 1963 in Wattenscheid

Hochschulreife: 1963 Abitur in Wattenscheid

Studium: 1963 - 1970 an der Westfälischen
Wilhelms-Universität in Münster;
Thema der Diplomarbeit: Aufbau
eines Kernquadrupolresonanzspek-
trometers zum Studium von ^{14}N

Seit dem 1.11.1970: Wissenschaftlicher Assistent (bis 1973 mdVb)
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
(Abteilung Chemie) der Ruhr-Universität
Bochum

Familienstand: Verheiratet

